



Verres et vitrocéramiques fluorés dopés terre rare et/ou métal de transition pour la conversion de l'énergie solaire

Olfa Maalej

► To cite this version:

Olfa Maalej. Verres et vitrocéramiques fluorés dopés terre rare et/ou métal de transition pour la conversion de l'énergie solaire. Génie chimique. Le Mans Université; University of Sfax, 2015. Français. NNT : 2015LEMA1013 . tel-01261628

HAL Id: tel-01261628

<https://theses.hal.science/tel-01261628>

Submitted on 25 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Olfa MAALEJ

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université du Maine
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans
et de l'Université de Sfax*

Écoles doctorales : 3MPL et École doctorale de Sfax

Discipline : Chimie

Unités de recherche : IMMM-CNRS-UMR 6283 Département OF, Le Mans, France
Laboratoire de Chimie Inorganique (UR11ES73), Sfax, Tunisie

*Verres et vitrocéramiques fluorés dopés terre
rare et/ou métal de transition pour la
conversion de l'énergie solaire.*

Soutenue à Sfax le 10 Novembre 2015

Président	Mme Lilia KTARI DAMMAK , Professeur, Université de Sfax, Tunisie
Rapporteur	Mme Anne-Marie JURDYC , Directrice de recherche CNRS, Université de Lyon, France
Rapporteur	Mr Mohamed LOUKIL , Professeur, IPEIS, Tunisie
Examineur	Mr Stéphane CHAUSSEMENT , Professeur, Université d'Angers, France
Directeur de Thèse	Mme Brigitte BOULARD , Maître de Conférences, Université du Maine, France
Co-directeur de Thèse	Mr Mohamed DAMMAK , Professeur, Université de Sfax, Tunisie
Invité	Mr Mohamed DAMMAK Ben Ameer , Professeur, Université de Sfax, Tunisie

Dédicaces

Je ne remercierais jamais assez ceux par qui tout est devenu possible, mon cher papa Zouheir et ma chère maman Zahia, ma principale source de réussite et motivation.

Je vous remercie infiniment pour votre soutien, amour, encouragement dans tous les moments difficiles de ma vie. Tous cela m'as permis d'arriver où je suis aujourd'hui! Que Dieu vous préserve et vous accorde la bonne santé et le bonheur.

De plus profond de mon cœur et avec le plaisir de ce monde, je vous dédie ce mémoire. Il est le fruit de vos encouragements....

Un grand merci à mon cher Anas, ses sacrifices, sa confiance, sa gentillesse, son amour m'ont été précieux pour accomplir ce travail.

Un grand merci s'adresse à mes chers frères Sofien, Khaled et Yassin en leur souhaitant tout le bonheur et le succès dans leur vie.

*Un grand merci à tous ceux qui me sont chers et plus proches du cœur !
Ils se reconnaissent...*

Avec tout mon amour

Olfa

Remerciements

Ce travail de thèse entre dans le cadre d'une co-tutelle entre l'Université du Maine (Faculté des Sciences et Techniques du Mans) et l'Université de Sfax (Faculté des Sciences de Sfax). Ce travail a été réalisé principalement au sein du Département des Oxydes et Fluorures (OF) de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) sous la direction de Madame **Brigitte BOULARD** et au Laboratoire de Chimie Inorganique sous la direction de Monsieur **Mohamed DAMMAK**.

Je tiens à remercier le directeur de l'IMMM Monsieur **Jean-Marc GRENECHE**, l'ancien directeur du département OF Monsieur **Philippe LACORRE** et le nouveau Monsieur **Vincent MAISONNEUVE** de m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

Je tiens à remercier très profondément Madame **Brigitte BOULARD**, Maître de Conférences et responsable de l'équipe Fluorures, pour m'avoir proposé ce sujet, et pour avoir dirigé ce travail. Je tiens particulièrement à la remercier pour sa gentillesse, sa grande disponibilité, son encadrement, ses conseils et pour l'intérêt qu'elle a su accorder à mes travaux qui m'ont permis de mener à bien cette thèse. Je n'oublie jamais les déplacements faits ensemble à Rennes et à Angers pour effectuer les manipulations... Merci beaucoup pour votre aide dans toutes les interprétations!

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **Mohamed DAMMAK**, Professeur et directeur du Laboratoire de Chimie Inorganique pour m'avoir accueillie dans son Laboratoire et toute ma reconnaissance pour sa disponibilité, son soutien, son côté humain et pour l'aide financière qu'il a apporté à cette thèse. Je le remercie également pour tous ses conseils et pour son aide attentive qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens également à remercier **l'Office Méditerranéen pour la Jeunesse (OMJ)** pour avoir financé une partie de mes séjours au Mans. Je remercie également toute l'équipe des Relations Internationales de l'Université du Maine pour la facilité de toutes les démarches y compris le logement. Une attention particulière à mes chères **Fanny LAUDE-MOLINA**, **Andréa ISAMBOURG** et **Julie MONTEGU**.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame **Lilia KTARI DAMMAK**, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Mes remerciements vont à Monsieur **Mohamed LOUKIL**, Professeur à l'Institut Préparatoire des Études d'Ingénieurs de Sfax (IPEIS), et à Madame **Anne-Marie JURDYC**, Directrice de recherche CNRS à l'Institut Lumière Matière de l'Université de Lyon qui m'ont fait l'honneur de rapporter ce travail de thèse. J'exprime ma gratitude à l'égard de Monsieur **Mohamed DAMMAK Ben Ameer**, Professeur au laboratoire de Physique théorique à la Faculté des Sciences de Sfax. Je remercie également Monsieur **Stéphane CHAUSSEDENT**, Professeur à l'Université d'Angers pour sa participation au jury de thèse.

Je remercie Madame **Marie-Pierre LOPEZ-CROSNIER**, Chargée de recherche CNRS à l'IMMM pour la caractérisation des vitrocéramiques par microscopie électronique à transmission et pour son aide aux différentes interprétations liées à cette partie.

J'exprime toute ma reconnaissance au jeune Docteur **Belto DIEUDONNÉ** pour ses conseils intéressants et pour l'aide qu'il m'a apportée avant son départ en post-doctorat à Bordeaux en 2012! Je le remercie aussi pour la préparation de GaF₃ pur. Sans cela, il aurait été difficile de préparer les échantillons des verres ZLAG...

J'exprime ma grande gratitude envers Madame **Anne-Marie MERCIER** pour son écoute, sa gentillesse, son aide dans les manipulations en lui souhaitant une agréable retraite.

Ce travail a été le fruit de la participation de nombreuses personnes auxquelles je suis très reconnaissante. Tout d'abord, je souhaite remercier **Stéphane CHAUSSEMENT** et **Nathalie GAUMER** du Laboratoire de Photonique d'Angers (LPHIA) pour leur collaboration efficace, leur aide, leur soutien tout au long de ma thèse. Je remercie également **Virginie NAZABAL** de l'Institut Sciences Chimiques de Rennes pour sa disponibilité et son aide au cours des mesures de luminescence et **Alain BULOUE** du département de Physique de l'état condensé de l'IMMM pour les mesures Raman. Je remercie aussi **Mihaela GIRTAN** du LPHIA et son doctorant **Julien Mérigeon** pour les mesures sur le simulateur solaire. Toute ma reconnaissance va envers **Souha KAMMOUN** du département de Physique de Sfax, pour sa disponibilité pour les calculs théoriques sur l'ion Cr³⁺ et son encouragement. Un grand merci à **Amir MAAOUI**, Doctorant à l'Université de Monastir pour sa disponibilité et son aide dans les calculs de Judd-Ofelt sur l'ion Pr³⁺, le plus difficile à étudier ; c'était aussi loin de son travail de thèse. Je lui souhaite bon courage pour la fin de sa thèse!

Un grand merci à ma chère Docteur **Elvia CHAVEZ**, les moments que l'on a passé ensemble sont inoubliables. Tu étais plus qu'une sœur pour moi. J'étais très triste lors de ton départ en Norvège mais contente pour ton excellent avenir. Je n'oublierai jamais ma meilleure stagiaire de Master 1 **Oleksandra VESELSKA**. On a bien travaillé et amusé ensemble... Je te remercie infiniment pour ton aide dans cette thèse. Je te souhaite un excellent avenir ma chère **Oleksandra**!

Un remerciement particulier pour mes collègues de bureau, **Tuong Dan Vu** et **Alla ABRAMOVA** pour tous les moments passés ensemble. C'était une ambiance agréable. Contente pour toi Alla pour le poste de CTER et bon courage pour ta troisième année Dan!

Un grand merci à tous les membres du Département OF de l'Université du Maine qui ont participé, de près ou de loin, à ce travail.

Je remercie tous les enseignants des Département de Chimie et de Physique de la Faculté des Sciences de Sfax qui ont participé à ma formation durant mon cursus universitaire. Je tiens à remercier fort chaleureusement **Mahmoud CHEMINGUI** Maître assistant à la Faculté des Sciences de Gafsa pour ses emails et ses encouragements.

Je tiens aussi à remercier mes amis pour les bons moments passés ensemble et pour leur soutien.

Olfa MAALÉJ

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Étude bibliographique

I. Les verres et les vitrocéramiques.....	4
I.1 Introduction	4
I.2 Les matrices cristallines et vitreuses	4
I.2.1 La matrice cristalline	4
I.2.2 La matrice vitreuse.....	5
I.2.2.1 Définition.....	5
I.2.2.2 Les verres fluorés	5
I.2.3 La matrice vitrocéramique : dévitrification	8
I.2.3.1 Nucléation-croissance.....	10
I.2.3.2 Décomposition spinodale	11
I.2.4 Propriétés et domaines d'application des vitrocéramiques.....	11
I.2.4.1 Propriétés mécaniques	11
I.2.4.2 Propriétés optiques	12
I.2.4.3 Ségrégation des dopants	12
II. Spectroscopie des ions de terre rare et de métal de transition	13
II.1 Paramètres fondamentaux.....	13
II.1.1 Configuration électronique des ions de métal de transition.....	13
II.1.2 Configuration électronique des ions de terre rare	14
II.1.3 Les niveaux d'énergie	16
II.1.3.1 Les termes spectroscopiques	16
II.1.3.2 L'effet du champ cristallin	17
II.1.3.3 Les règles de sélection	19
II.1.4 Interaction du rayonnement avec les ions de terre rare	20
II.1.4.1 L'absorption – section efficace d'absorption.....	20
II.1.4.2 Les transitions radiatives.....	21
II.1.4.3 Les transitions non radiatives.....	22

III. Conversion de fréquence	23
III.1 Motivation de la recherche	23
III.2 Les transferts d'énergie	26
III.2.1 Transfert d'énergie résonant ou assisté par des phonons.....	27
III.2.2 Transfert d'énergie par up-conversion.....	27
III.2.3 Transfert d'énergie par down-conversion.....	28
III.2.3.1 Concept du quantum-cutting.....	28
III.2.3.2 Concept du down-shifting.....	29
III.2.4 Quantum-cutting dans les matériaux co-dopés $\text{TR}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$	30
III.2.5 Down-shifting dans les matériaux dopés TR^{3+} et codopés $\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$	32
IV. Conclusion	35
Références bibliographiques	36

Chapitre II : Synthèse et propriétés des matériaux fluorés

I. Méthode d'élaboration	43
II. Les verres fluorés	44
II.1 Les verres ZBLA, ZLAG et ZLAG-xB non dopés.....	44
II.1.1 Conditions de synthèse	44
II.1.2 Propriétés thermiques	46
II.1.2.1 Températures caractéristiques et stabilité thermique	46
II.1.2.2 Energie d'activation de cristallisation des verres.....	48
II.1.3 Propriétés optiques.....	49
II.1.3.1 Polissage des verres.....	49
II.1.3.2 Indice de réfraction	50
II.2 Les verres mono-dopés	52
II.2.1 Les verres ZLAG dopés Cr^{3+}	52
II.2.2 Les verres ZLAG dopés Tm^{3+}	53
II.2.3 Les verres ZLAG-xB dopés Eu^{3+}	54
II.3 Les verres co-dopés	54
II.3.1 Les verres ZLAG co-dopés $\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$	54
II.3.2 Les verres ZBLA co-dopés $\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$	55
II.3.3 Les verres ZLAG et ZBLA co-dopés $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$	56
II.3.4 Les verres ZLAG et ZBLA co-dopés $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$	57

III. Les vitrocéramiques fluorées	59
III.1 Synthèse de fluorures cristallisés.....	61
III.1.1 Conditions de synthèse	61
III.1.2 LaZr ₃ F ₁₅ et YZr ₃ F ₁₅ co-dopés Pr ³⁺ -Yb ³⁺	61
III.1.3 YZr ₃ F ₁₅ co-dopés Tm ³⁺ -Yb ³⁺ et dopé Yb ³⁺	64
III.1.4 LaZr ₃ F ₁₅ dopé Eu ³⁺	66
III.2 Synthèse des vitrocéramiques fluorées	67
III.2.1 Les vitrocéramiques ZLAG mono-dopées Cr ³⁺	68
III.2.2 Les vitrocéramiques ZLAG et ZLAG-xB mono-dopées Eu ³⁺	69
III.2.3 Les vitrocéramiques ZLAG co-dopées Cr ³⁺ -Yb ³⁺	71
III.2.4 Les vitrocéramiques ZLAG co-dopées Tm ³⁺ -Yb ³⁺	72
III.2.5 Les vitrocéramiques ZLAG co-dopées Pr ³⁺ -Yb ³⁺	73
III.3 Les verres ZYLAG	74
IV. Conclusion	78
Références bibliographiques	80

Chapitre III : Etudes structurales

I. Etude par diffraction des rayons X	82
I.1 Principe	82
I.2 Méthode expérimentale	83
I.3 Structure de la phase présente dans la vitrocéramique ZLAG	83
II. Etude par Microscopie Electronique à Transmission	87
II.1 Principe	87
II.2 Morphologie de la vitrocéramique ZLAG	88
II.3 Reconstitution de maille de la phase cristalline.....	88
II.4 Traitement du spectre de diffraction	91
III. Spectroscopie Raman.....	93
III.1 Principe de la diffusion Raman	94
III.2 Partie expérimentale	95
III.2.1 Enregistrement des spectres.....	95
III.2.1 Attributions des raies	97
IV. Simulation par Dynamique Moléculaire.....	100
IV.1 Principe de base	101

IV.1.1	Algorithme d'intégration des équations de Newton	102
IV.1.2	Choix du potentiel d'interaction	102
IV.1.3	Condition aux limites périodiques et configurations initiales	103
IV.2	Outils d'analyse	105
IV.2.1	Fonction de distribution radiale	105
IV.2.1	Fonction de distribution cumulée	106
IV.3	Résultats des structures simulées	106
IV.3.1	Test du potentiel sur les composés cristallisés.....	106
IV.3.1.1	β -LaZr ₂ F ₁₁	107
IV.3.1.2	LnZr ₃ F ₁₅	108
IV.3.1.3	LnZrF ₇	110
IV.3.1.4	Phases cubiques (Zr,Ln)F _{3+x}	112
IV.3.2	Amorphisation des composés cristallisés	115
IV.3.3	Simulation du verre ZBLA	117
IV.3.4	Simulation de la phase X et du verre ZLAG	119
IV.3.4.1	Résultats.....	119
IV.3.4.1	Confrontation avec les données de RMN ¹⁹ F	124
IV.3.5	Simulation du verre ZLAG dopés Yb ³⁺	126
IV.4	Conclusion	130
V.	Spectroscopie d'affinement de raie de luminescence.....	131
V.1	Introduction	131
V.2	Principe de l'affinement de raie.....	132
V.2.1	Elargissement homogène	133
V.2.1	Elargissement inhomogène	133
V.3	Conditions d'enregistrement	133
V.4	Spectres toutes bandes à 77K.....	134
V.5	Spectres FLN.....	136
V.5.1	Analyse des spectres	136
V.5.2	Force du champ cristallin.....	142
V.5.3	Déclins de luminescence.....	145
V.6	Conclusion	150
	Références bibliographiques	151

Chapitre IV : Etude de down-conversion dans les matrices fluorées

I. Spectroscopie de l'ion Chrome (III)	156
I.1 Etude des matrices mono-dopées Cr^{3+}	156
I.1.1 Introduction	156
I.1.2 Spectres d'absorption	157
I.1.3 Etude des creux d'interférence	158
I.1.3.1 Traitement avec la méthode de Fano	160
I.1.3.2 Traitement avec la méthode de Neuhauser	165
I.1.3.3 Comparaison des deux méthodes	167
I.1.4 Paramètres du champ cristallin	169
I.1.4.1 Comparaison des paramètres du champ cristallin	169
I.1.4.2 Diagramme Tanabe-Sugano	173
I.1.5 Conclusion	174
I.2 Conversion de fréquence dans les matrices co-dopées Cr^{3+} - Yb^{3+}	175
I.2.1 Spectres d'absorption	176
I.2.1.1 Verres ZLAG	176
I.2.1.1 Verres ZBLA	178
I.2.2 Luminescence de Yb^{3+}	179
I.2.2.1 Spectres de luminescence des verres ZLAG	179
I.2.2.2 Spectres de luminescence des verres ZBLA	181
I.2.2.3 Spectres d'excitation	182
I.2.2 Conclusion	183
II. Spectroscopie de l'ion Thulium(III)	184
II.1 Conversion de fréquence dans les matrices mono-dopées Tm^{3+}	185
II.1.1 Spectres d'absorption	185
II.1.2 Spectres de luminescence	186
II.1.2.1. Courbes de déclin de l'émission à 650 nm	187
II.1.2.2 Courbes de déclin de l'émission à 794 nm	190
II.2 Conversion de fréquence dans les matrices co-dopées Tm^{3+} - Yb^{3+}	192
II.2.1 Etudes des verres ZLAG	192
II.2.1.1 Luminescence de Tm^{3+}	192
II.2.1.1.1 Courbes de déclin de l'émission à 650 nm	194
II.2.1.1.2 Courbes de déclin de l'émission à 794 nm	196
II.2.1.2 Luminescence de Yb^{3+}	198

II.2.1.3	Estimation de l'efficacité de transfert	199
II.2.2	Etudes des vitrocéramiques ZLAG	200
II.2.2.1	Luminescence de Tm^{3+}	201
II.2.2.1.1	Courbes de déclin de l'émission à 650 nm	201
II.2.2.1.2	Courbes de déclin de l'émission à 794 nm	203
II.2.2.2	Luminescence de Yb^{3+}	204
II.2.3	Etudes des verres ZBLA	205
II.2.3.1	Luminescence de Tm^{3+}	205
II.2.3.1.1	Courbes de déclin de l'émission à 650 nm	206
II.2.3.1.2	Courbes de déclin de l'émission à 794 nm	208
II.2.3.2	Luminescence de Yb^{3+}	209
II.2.3.3	Estimation de l'efficacité de transfert	210
II.3	Conclusion	211
III.	Spectroscopie de l'ion Praséodyme (III)	211
III.1	Conversion de fréquence dans les matrices co-dopées Pr^{3+} - Yb^{3+}	212
III.1.1	Rappel des résultats sur les verres et vitrocéramiques ZLAG	213
III.1.2	Etude des verres ZBLA.....	214
III.1.2.1	Spectres d'absorption.....	214
III.1.2.2	Luminescence de l'ion Pr^{3+} dans le visible.....	215
III.1.2.2.1	Spectres de luminescence	215
III.1.2.2.2	Courbes de déclin du niveau $^3\text{P}_0$	215
III.1.2.3	Luminescence de l'ion Yb^{3+} dans l'infrarouge.....	216
III.1.2.3.1	Spectres de luminescence	216
III.1.2.3.2	Courbes de déclin du niveau $^2\text{F}_{5/2}$	217
III.1.2.4	Estimation de l'efficacité de transfert	219
III.2	Application de la théorie de Judd-Ofelt à la spectroscopie du Praséodyme.....	219
III.2.1	Principe	220
III.2.2	Etudes des spectres d'absorption	221
III.2.2.1	Détermination des paramètres spectroscopiques	221
III.2.2.2	Comparaison des paramètres dans quelques matrices	222
III.3	Conclusion	224
IV.	Comparaison des différentes matrices	224
IV.1	Efficacité du transfert d'énergie	224
IV.1.1	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$	224

IV.1.2 $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$	224
IV.1.3 $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$	225
IV.2 Distribution des ions de terre rare dans les matrices	226
IV.2.1 Etude des déclins par la méthode de Yokota et Tanimoto.....	226
IV.2.2 Verres ZLAG et ZBLA co-dopés $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$	227
IV.2.3 Verres ZLAG et ZBLA co-dopés $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$	229
IV.2.4 Point de vue de la dynamique moléculaire	231
<i>Références bibliographiques</i>	233
Conclusion générale et perspectives	236
Annexe I	239
Annexe II	243
<i>Références bibliographiques</i>	251

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Selon l'Agence Internationale pour l'Energie (AIE), 86,7% de l'énergie consommée au niveau mondial provient de ressources non-renouvelables. Face à la diminution des ressources fossiles et au problème du réchauffement climatique, il est urgent de développer et d'améliorer la production des énergies renouvelables (solaire, hydraulique, éoliennes,...). En particulier, l'énergie solaire constitue une alternative, la ressource étant inépuisable. Une des clés pour obtenir un bon rendement des cellules solaires est l'adéquation du spectre solaire avec le band-gap du semi-conducteur. Dans le cas des cellules photovoltaïques en silicium cristallin (c-Si) dominant largement le marché actuel, la partie UV-bleue du spectre solaire ne peut être pleinement exploitée. Une approche simple et intéressante consiste à modifier le spectre solaire en déposant une couche luminescente de « down-converter » sur les cellules ; on peut ainsi convertir la lumière utilisée inefficacement par ces cellules en lumière proche infra-rouge absorbée très efficacement.

Les ions de terre rare sont généralement utilisés comme dopant en raison de leurs nombreuses transitions électroniques dans le visible et l'infra-rouge et leur relative insensibilité à la matrice dans laquelle ils sont incorporés. Par contre, les ions de métal de transition 3d sont sensibles à la matrice du fait des transitions électroniques entre les sous-niveaux des orbitales d créées par le champ du ligand. Les ions 3d possèdent de larges bandes d'absorption. Les matrices fluorées, grâce à leur faible énergie de phonons et la possibilité de forts dopages, s'avèrent très intéressantes comme matrice hôte pour la conversion de fréquence du spectre UV-visible en infra-rouge qui doit augmenter l'efficacité des cellules solaires.

Ces dernières années, les recherches se sont orientées sur les processus de « down-shifting » ou de « quantum-cutting » qui permettent de produire un ou deux photons infra-rouge à partir d'un photon absorbé. L'ion ytterbium (Yb^{3+}) est généralement utilisé pour sa bande d'émission dans le proche infra-rouge, associé aux ions praséodyme (Pr^{3+}) ou thulium (Tm^{3+}) ou chrome (Cr^{3+}) pour leur bande d'absorption dans le bleu.

L'objectif majeur du travail de thèse consiste à élaborer des matériaux massifs en verres et vitrocéramiques fluorés dopés aux ions de terre rare et/ou de métal de transition pour la conversion de fréquence dans les cellules photovoltaïques. Pour ce faire, les échantillons élaborés ont été caractérisés par mesures thermiques, structurales et optiques. Parallèlement

aux techniques expérimentales, des simulations numériques par Dynamique Moléculaire peuvent compléter la caractérisation structurale des matériaux. Aussi, des calculs théoriques par la méthode de Judd-Ofelt et la méthode tensorielle de Racah permettent de mieux comprendre l'effet de la matrice sur les dopants.

Ce travail de cette thèse, réalisé au Département des Oxydes et Fluorures de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (UMR CNRS 6283, Université du Maine), est consacré à la synthèse et à la caractérisation de verres et vitrocéramiques fluorés. Des collaborations avec le Laboratoire de Photonique d'Angers et l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut Sciences Chimiques de Rennes font suite à ce travail pour effectuer les caractérisations de luminescence. D'autres collaborations avec le Laboratoire des Interfaces et Matériaux Avancés de Monastir et le Laboratoire de Physique Appliquée de Sfax ont concerné des calculs théoriques sur les propriétés spectroscopiques.

Pour présenter les différents travaux effectués, le mémoire est divisé en quatre chapitres.

Le **premier chapitre** sera consacré à l'état de l'art sur les différentes thématiques abordées dans cette thèse. Une première section généraliste portera sur les notions de matrices vitreuses et cristallisées, l'avantage d'utiliser une matrice fluorée, les propriétés et les applications des verres et vitrocéramiques. La deuxième section présentera brièvement la spectroscopie des ions de terre rare et de métal de transition. La troisième section définira la motivation des recherches portant sur les matériaux de « down-conversion » avec différents dopants, précisera les sources de pertes affectant le rendement et les moyens d'y remédier pour la conversion spectrale visible-IR.

Le **deuxième chapitre** traitera des conditions de synthèse des verres et vitrocéramiques massifs des matrices ZBLA, ZLAG et de leur association. Des caractérisations thermiques et optiques seront faites. La caractérisation structurale nécessite la connaissance des phases cristallisées, un état de l'art sur les caractéristiques cristallographiques des phases connues du système $\text{LnF}_3\text{-ZrF}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Yb}$) sera donc donné. Les résultats obtenus avec les différentes compositions vitreuses utilisées seront montrés.

Le **troisième chapitre** présentera les caractérisations structurales. Tout d'abord, l'analyse par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission des échantillons vitrocéramisés ZLAG permettra d'identifier la maille de la phase X non répertoriée dans laquelle le verre cristallise, ainsi que la morphologie des vitrocéramiques.

D'autres investigations structurales par spectroscopie Raman enrichiront l'étude. En complément des mesures expérimentales, une étude de modélisation par Dynamique Moléculaire de la structure des verres ZBLA et ZLAG et de la phase X sera présentée, après avoir testé les potentiels sur les composés cristallisés connus des systèmes $\text{LnF}_3\text{-ZrF}_4$ ($\text{Ln} = \text{La, Yb}$). Une confrontation avec les données de RMN ^{19}F fera l'objet d'une comparaison avec la simulation. L'effet du dopage en Yb^{3+} sur la structure des verres ZLAG sera étudié en suivant l'évolution des polyèdres de coordination des cations. Une partie portant sur la spectroscopie d'affinement de raie de luminescence dans les verres et vitrocéramiques dopés Eu^{3+} terminera ce chapitre ; les spectres d'émission et les courbes de déclins obtenus à 77 K seront interprétés.

Le **quatrième chapitre** sera dédié à la caractérisation spectroscopique des ions de terre rare et de métal de transition 3d dans les matrices fluorées. L'axe central de ce chapitre sera l'étude de la conversion de fréquence pour trois couples de dopants : $\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ et $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$. Pour chaque couple, des études sur les matrices mono-dopées seront présentées. L'effet de la matrice et des dopants sur le rendement de conversion sera décrit.

En **conclusion**, un bilan des différents résultats obtenus sera présenté ainsi que les perspectives sur les études entreprises dans ce travail.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les verres et les vitrocéramiques

I.1 Introduction

Le verre est un matériau omniprésent, utilisé par l'homme depuis des millénaires. Dans des temps plus anciens, les hommes utilisaient l'obsidienne, verre naturel d'origine volcanique, pour réaliser des outils tranchants. De nos jours, le verre devient accessible à tous. Il intervient dans différents secteurs : construction, emballage, vitrage, instruments pour la vue (verres de correction, lentille..), télécommunications, lasers, confinement des déchets nucléaires. Il est aussi devenu une source de créativité pour l'architecture contemporaine.

Dans le langage commun, le mot verre correspond à une substance solide, transparente et cassante. Dans le langage scientifique, il désigne un matériau solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé. Structuralement, le verre peut être défini comme un solide non cristallin, à cause de sa structure désordonnée. Thermiquement, le verre présente une transition vitreuse.

Après un bref historique sur les verres, nous présenterons dans ce chapitre les différentes matrices (cristalline, vitreuse, vitrocéramique) et l'avantage de l'utilisation de la matrice fluorée. Ensuite, nous décrirons les différentes propriétés que peuvent présenter ces matériaux ainsi que le domaine d'application des vitrocéramiques.

L'introduction dans un matériau hôte des ions de terre rare et des ions de métal de transition présente un intérêt principalement applicatif, mais aussi fondamental. Les ions de terre rare présentent de nombreuses transitions électroniques couvrant un large domaine spectral allant de l'ultraviolet à l'infra-rouge et ils sont caractérisés par des processus de transferts d'énergie qui permettent la conversion de fréquence.

I.2 Les matrices cristallines et vitreuses

I.2.1 La matrice cristalline

La synthèse de la matrice monocristalline peut être obtenue par croissance Czochralski ou Bridgman [1]. Elle s'avère difficile, délicate et coûteuse au niveau de la fabrication. Dans ce type de matrice, un pourcentage élevé en ions dopants peut provoquer un changement de symétrie puisque généralement leur répartition n'est pas homogène ce qui influe sur les propriétés optiques du matériau.

I.2.2 La matrice vitreuse

I.2.2.1 Définition

W.H. Zachariasen [2] et B.E. Warren [3] ont montré que la structure vitreuse est caractérisée par un ordre à courte distance et un désordre à grande distance pour les verres inorganiques [4]. En effet, la symétrie et la périodicité à longue distance sont relativement faibles dans le cas d'une structure vitreuse. Dans le cas des ions actifs (le plus souvent des terres rares), leur incorporation dans une matrice vitreuse est généralement plus simple que dans un réseau cristallin; elle s'effectue sans ségrégation et il n'y a pas de limite de taille pour le matériau. En revanche, les propriétés optiques et spectroscopiques des verres dopés par les ions de terre rare sont moins bonnes que celles des cristaux car les ions actifs sont placés de manière aléatoire dans des environnements variés, ce qui aboutit à une diminution des sections efficaces d'absorption et d'émission du fait de l'élargissement inhomogène des raies (voir **chapitre III-§ V.2**).

On distingue de nombreux types de verres présentant des propriétés différentes : les verres d'oxydes (les plus répandus et les plus utilisés dans le domaine optique de part leur très grande pureté et leur bonne tenue aux températures élevées et aussi dans l'isolation et l'emballage), les verres de chalcogénures (sulfures, sélénures et tellures) utilisés pour la vision nocturne ou comme capteurs chimiques, les verres organiques utilisés pour la correction de la vue, les verres métalliques obtenus sous forme de fils ou de rubans utilisés pour la fabrication de montres, de bijoux, de boîtiers de téléphone portables ou de clé USB et enfin les verres d'halogénures (fluorures, chlorures). Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse essentiellement aux verres fluorés.

I.2.2.2 Les verres fluorés

Les premiers verres fluorés à base de BeF_2 , identifiés par W. M. Goldschmidt en 1927 [5], présentent une similitude structurale avec les verres de silice mais leur utilisation est restée limitée à cause de leur toxicité et de leur hygroscopicité. En 1945, K.H. Sun [6] a décrit de nouveaux verres à base de fluorure d'aluminium, de plomb et d'alcalino-terreux pour lesquels les problèmes de résistance et de toxicité étaient réduits. En 1974, Marcel et Michel Poulain [7] ont découvert une nouvelle famille de verres à base de fluorure de zirconium ZrF_4 . À partir de cette date, de nombreuses autres compositions vitreuses ont été publiées [8].

On peut classer les verres fluorés en deux grandes familles :

- Verres à base de métaux lourds nommé **HMFG** (**H**eavy **M**etal **F**luoride **G**lasses): les verres ZBLAN et ZBLA à base de ZrF_4 sont connus comme étant les verres les plus stables thermiquement compte tenu de leur faible vitesse critique de refroidissement [9,10]. Ces derniers sont utilisés dans le domaine médical et les fibres optiques [11–13].
- Verres à base de métaux de transition nommés **TMFG** (**T**ransition **M**etal **F**luoride **G**lasses): ceux à base de MF_3 avec $M = Fe, Cr, V, Ga$ ont été étudiés par J.P. Miranday et al. [14]. Le plus connu est le verre PMG (PbF_2 - MnF_2 - GaF_3) [15] caractérisé par une faible température de ramollissement (environ $300^\circ C$), un indice de réfraction élevé de l'ordre de 1,57 et une très bonne transparence dans l'infra-rouge moyen. On peut citer aussi d'autres verres liés à cette famille comme les verres PZG (PbF_2 - ZnF_2 - GaF_3) [15], PBI (PbF_2 - BaF_2 - InF_3) [16] et les verres ternaires GaF_3 - SrF_2 - MF_2 ($M = Mg, Zn, Ca$) [17].

D'autres verres à base de InF_3 , de composition plus complexe, comme les verres BYZIT (BaF_2 - YbF_3 - ZnF_2 - InF_3 - ThF_4) [18], BIGaZY (BaF_2 - InF_3 - GaF_3 - ZnF_2 - YF_3) [19,20] et BIGaZYT (BaF_2 - InF_3 - GaF_3 - ZnF_2 - YF_3 - ThF_4) [21] ont été étudiés en raison de leur transparence dans l'infra-rouge, supérieure à celle des verres fluorozirconate, et de leur bonne stabilité thermique. Les verres de fluoroaluminate, tels que ceux de compositions ABCYb ($30AlF_3$ $15BaF_2$ $20CaF_2$ $11,4MgF_2$ $22,6YbF_3$ en mol%) [22], CLAP ($28,5$ CdF_2 $5LiF$ $28,5$ AlF_3 38 PbF_2 en mol%) [23] présentent également des propriétés singulières : température de transition vitreuse élevée ($> 400^\circ C$), indice de réfraction relativement bas (de 1,43 à 1,49) et durabilité chimique la plus grande de tous les verres fluorés [23].

Plus récemment, de nouvelles compositions vitreuses à base de fluorozirconate ne contenant pas de fluorure mono- ou divalent et donnant des vitrocéramiques transparentes ont été obtenues; il s'agit des verres ZELA ($73,6ZrF_4$ $3ErF_3$ $18,4LaF_3$ $5AlF_3$ en mol%) [24], ZELAG ($54-56ZrF_4$ $6-8ErF_3$ $29LaF_3$ $4-6AlF_3$ $6-8GaF_3$ en mol%) [25] et ZLAG ($70,2ZrF_4$ $23,4LaF_3$ $0,6AlF_3$ $5,8GaF_3$ en mol%) [26]. Dans les vitrocéramiques issues de ces verres, l'ion actif se trouve dans une phase cristallisée ce qui permet d'améliorer les propriétés de luminescence et aussi d'augmenter la résistance mécanique et thermique (température de transition vitreuse plus élevée) [27].

Les verres fluorés sont des matériaux d'un grand intérêt pour la fabrication de systèmes optiques. De par leur structure, les verres fluorés sont caractérisés par une grande

solubilité des ions de terre rare, leur taille étant comparable à celles des ions formateurs du réseau vitreux [28]. On peut incorporer jusqu'à 10 mol% d'ions actifs dans certains verres fluorés sans que cela ne produise d'agrégats alors que la solubilité de ces mêmes dopants est moins de 0,1 mol% dans la silice [29]. Grâce à leur faible énergie de phonon (580 cm^{-1} pour la liaison Zr-F, 500 cm^{-1} pour la liaison In-F contre 1100 cm^{-1} pour la liaison Si-O [30]), les verres fluorés possèdent une transparence intrinsèque dans l'infra-rouge (IR) beaucoup plus grande que celle de la silice (facteur 100). Leur fenêtre de transmission s'étend de $0,3\text{ }\mu\text{m}$ dans l'UV jusqu'à $7\text{-}9\text{ }\mu\text{m}$ dans l'infra-rouge, en fonction de leurs constituants (**Figure 1**). Ces caractéristiques rendent les verres fluorés très intéressants pour des applications en optique active.

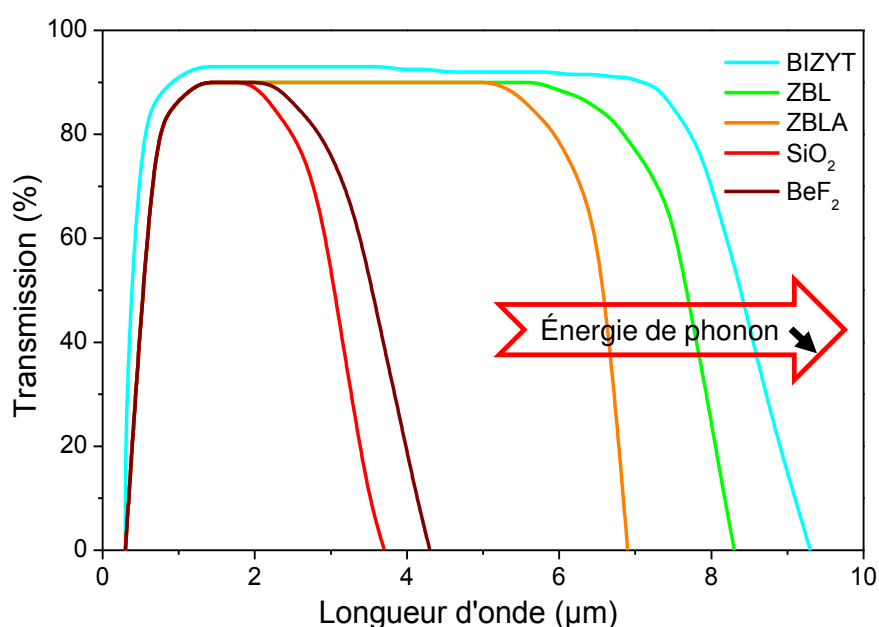


Figure 1: Fenêtre de transparence de la silice et de quelques verres fluorés.

D'après les travaux de K.H. Sun publiés en 1947 [31], basés sur les énergies de liaison E (M-O) des oxydes, on peut déduire les rôles des constituants dans un verre.

- ✓ formateurs: E (M-O) > 100 kcal/mol; se sont des éléments qui peuvent former un réseau vitreux à eux seuls. La viscosité du liquide est élevée.
- ✓ modificateurs: E (M-O) < 60 kcal/mol; se sont essentiellement des oxydes d'alcalins ou alcalino-terreux. Ils rompent les liaisons du réseau formateur et permettent d'élargir la distribution angulaire entre les polyèdres. Le rayon ionique des cations est plus important que celui des formateurs.

- ✓ intermédiaires: $E(M-O) > 60$ kcal/mol; ces éléments aident à la formation du réseau mais ne peuvent pas former un réseau vitreux à eux seuls. Ils s'insèrent dans le réseau du formateur et ils sont utilisés pour améliorer la qualité du verre.

Les énergies de liaison sont obtenues à partir des enthalpies de dissociation $\Delta_d H^\circ$ de l'oxyde MO_x , ou dans notre cas du fluorure MF_n , et de la coordinence C.N. du cation (**Tableau 1**). Dans le cas des verres ZBLA et ZLAG, les fluorures ZrF_4 et AlF_3 jouent le rôle de formateur. Les intermédiaires tels que LaF_3 , GaF_3 s'insèrent dans le réseau du formateur. Le fluorure BaF_2 joue le rôle de modificateur en cassant les liaisons pontantes Zr-F-Zr. GaF_3 et AlF_3 , introduits en faible quantité dans les verres, sont considérés comme des stabilisants, bien que les énergies de liaison soient assez différentes. La classification issue des critères de Sun ne peut pas donc être appliquée de manière systématique.

Tableau 1: Classification de quelques oxydes et fluorures [32] suivant les critères de Sun.

Oxyde	C.N.	E(M-O) (kcal/mol)	Classement de Sun	Fluorure	C.N.	E(M-F) (kcal/mol)
B_2O_3	3	119	Formateur	ZrF_4	7-8	91
SiO_2	4	106		AlF_3	6	83
Al_2O_3	4	79-101	Intermédiaire	InF_3	6	(a)
TiO_2	6	73		LaF_3	8-9	67
La_2O_3	7	58		GaF_3	6	~57
CaO	8	32	Modificateur	BaF_2	8	46
Na_2O	6	20		NaF	6-8	30-23

(a) pas de données thermodynamiques

La différence principale entre les verres d'oxyde et de fluorure est la coordinence du formateur. La structure des verres d'oxydes consiste en un réseau de tétraèdres (SiO_2) ou d'unités triangulaires (B_2O_3) connectés par leurs sommets, où sont piégés les gros cations. On voit que cette approche ne semble pas adaptée pour décrire les verres fluorés du fait de la coordinence plus élevée des polyèdres du formateur. C'est pourquoi on préfère parfois décrire la structure des verres fluorés comme un empilement compact d'ions fluorure. On ne peut alors totalement négliger la contribution des gros cations à la vitrification [8].

I.2.3 La matrice vitrocéramique: dévitrification

Les vitrocéramiques sont des matériaux relativement récents en comparaison des verres et monocristaux ayant à la fois une phase amorphe et une phase cristallisée [33]. Elles sont obtenues par cristallisation contrôlée du verre.

Les vitrocéramiques ont été découvertes par hasard par S.D. Stookey (chercheur chez Corning Glass) en 1954. Ce dernier travaillait sur des verres photosensibles à base de silicate de lithium ($\text{SiO}_2\text{-LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) et contenant de faibles quantités de cuivre, d'or ou d'argent. La découverte fortuite de la première vitrocéramique est due à une erreur de programmation du four (900°C au lieu de 700°C). À la fin du traitement, Stookey a observé que le verre était devenu opaque mais qu'il possédait des propriétés mécaniques remarquables ; les particules métalliques avaient joué le rôle d'agent de nucléation. Des recherches ultérieures ont montré qu'il était possible d'obtenir des vitrocéramiques transparentes, notamment en utilisant des agents nucléants plus efficaces ; les oxydes TiO_2 et ZrO_2 en particulier.

Les premières vitrocéramiques dopées terre rare, mélanges d'oxydes et fluorures, datent des années 1970 [34,35]. On trouve les vitrocéramiques à base de germanates co-dopées $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ (50GeO_2 40PbO 10PbF_2) [36] et dopées Er^{3+} (60GeO_2 20PbO 10PbF_2 10CdF_2) ou à base d'aluminosilicates co-dopées $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ (33SiO_2 $17\text{Al}_2\text{O}_3$ 28PbF_2 22CdF_2) [37], dopées Pr^{3+} (45SiO_2 $20\text{Al}_2\text{O}_3$ 10CaO 25LaF_3) [38] et co-dopées $\text{Ho}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ ($15\text{Al}_2\text{O}_{1.5}$ 28PbF_2 22CdF_2 $4,9\text{GdF}_3$) [39].

La céramisation consiste en une cristallisation partielle ou totale du verre. Elle s'effectue soit par un traitement thermique approprié, mais aussi par irradiation laser ou par l'utilisation conjointe d'un laser et d'un traitement thermique. Le traitement thermique sera la technique étudiée pour la synthèse de nos vitrocéramiques. Afin d'obtenir des vitrocéramiques transparentes, il est important de comprendre le mécanisme de céramisation pour contrôler la cristallisation [40]. Deux processus peuvent être à l'origine d'une séparation de phases dans les systèmes vitreux :

- la nucléation - croissance
- la décomposition spinodale.

L'origine des deux processus est liée à la stabilité thermique du liquide surfondu. Considérons le diagramme de phase liquide-liquide d'un système A-B (**Figure 2**). À haute température (T_2), le liquide est homogène sur tout le domaine de composition (l'enthalpie libre de mélange ΔG_m est négative). En abaissant la température à T_1 , il apparaît une zone où A et B ne sont plus miscibles, délimitée par la frontière d'immiscibilité. Une zone de liquide homogène métastable est possible (zone hachurée en rouge) ; la séparation de phase aura lieu par le mécanisme de nucléation-croissance. La zone centrale en grise correspond à un état instable ; à l'intérieur de cette zone, la démixtion ou décomposition dite spinodale se produit spontanément donnant deux phases distinctes [41].

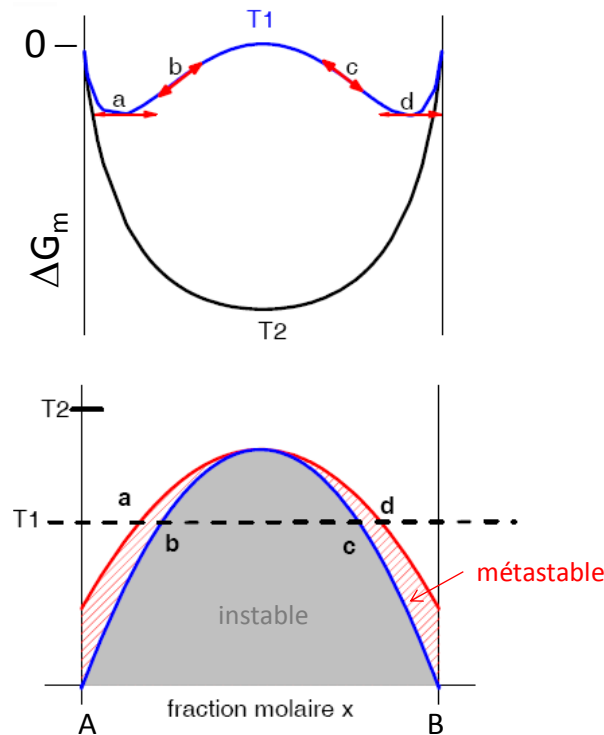


Figure 2: Diagramme de phase liquide-liquide d'un système binaire A-B et enthalpie libre de mélange ΔG_m . —frontière d'immiscibilité ; — frontière spinodale

I.2.3.1 Nucléation-croissance

Ce processus en deux étapes (nucléation puis croissance) est le plus souvent rencontré dans les verres. Des germes sphériques de composition fixe vont croître progressivement jusqu'à atteindre un rayon critique minimum r^* qui leur permet d'être thermodynamiquement stable et donc de ne pas se redissoudre dans le liquide (**Figure 3**). Ceci initie le processus de croissance, où les germes stables grandissent pour former une phase cristalline. La vitesse de croissance dépend de la vitesse de diffusion des atomes dans le verre.

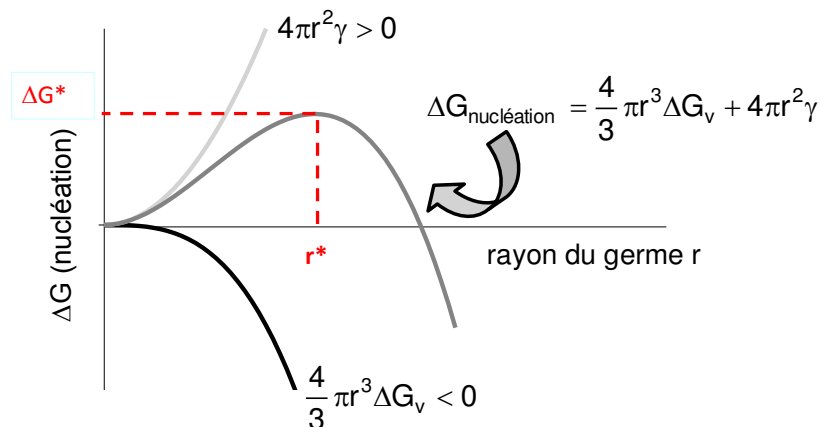


Figure 3: Variation de l'enthalpie libre de nucléation ΔG avec la taille du germe r .

Ce processus génère des cristallites sphériques avec une faible connectivité, distribués aléatoirement (**Figure 4a**). On peut contrôler le processus de nucléation-croissance en maîtrisant la composition du verre, la température et le temps de recuit.

I.2.3.2 Décomposition spinodale

La dévitrification des verres peut aussi se produire par un mécanisme de décomposition spinodale [25,42]. Le verre modifie progressivement sa composition afin de minimiser son énergie et obtenir deux phases distinctes (**Figure 4b**). Après la démixture, l'une des deux phases cristallise spontanément. Les zones cristallisées ont une forme dendritique et les cristallites sont fortement interconnectées comme dans une éponge. Le processus de décomposition spinodale génère des particules cristallisées non sphériques [43].

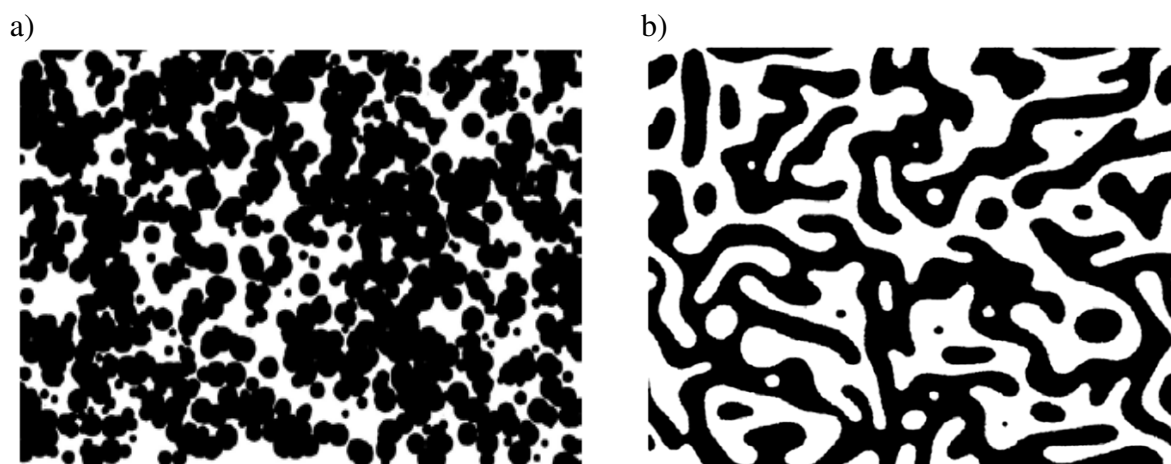


Figure 4: Morphologie d'une vitrocéramique issue du processus de dévitrification par
a) nucléation croissance b) décomposition spinodale.

I.2.4 Propriétés et domaines d'application des vitrocéramiques

Selon la composition du verre de départ, les conditions de synthèse, de traitement et la nature des phases cristallines, on peut différencier plusieurs grandes classes de vitrocéramiques. Les différences dépendent fortement de leurs propriétés.

I.2.4.1 Propriétés mécaniques

Une amélioration des propriétés mécaniques d'une vitrocéramique par comparaison au verre du départ est souvent observée. En effet, la présence de cristallites dans les vitrocéramiques permet de stopper la propagation des fissures du fait de la forte ténacité et de la dureté par rapport au verre [44]. Les vitrocéramiques à très faible coefficient de dilation thermique ont une excellente résistance aux chocs thermiques [45] et de bonnes propriétés

thermo-mécaniques. Ceci explique leur utilisation dans les plaques de cuisson, plats et fours.... Les vitrocéramiques sont aussi utilisées dans le domaine médical ou en odontologie en tant que prothèses dentaires ou implants du fait de leur bonne résistance mécanique, de leur excellente durabilité chimique et de leur porosité nulle [46].

I.2.4.2 Propriétés optiques

Les principales applications en optique des vitrocéramiques concernent la réalisation de dispositifs pour l'amplification optique et les lasers à solides (fibres optiques [47], guides d'onde [48]), le doublage de fréquence [49], les absorbants saturables [50]) et bien sûr la conversion de fréquence.

La transparence des vitrocéramiques est l'un des points-clés pour les applications en optique, car les cristallites agissent comme des centres diffusants qui vont limiter la transmission de la lumière. Le phénomène de diffusion est lié à la taille des cristallites :

- si la taille est très inférieure à la longueur d'onde λ du faisceau incident, on parle de diffusion Rayleigh pour laquelle l'intensité diffusée est donnée par la loi de Rayleigh-Gans [12]:

$$I \propto \frac{r^6}{\lambda^4} (n_c \Delta n)^2 \quad (\text{Equation I.1})$$

avec : n_c l'indice de réfraction des cristallites,

Δn la différence d'indice de réfraction entre la matrice et les cristallites,

r le rayon des cristallites.

Pour avoir une vitrocéramique transparente, on considère que le diamètre des particules doit être inférieur à $\lambda_{\min}/10$ si la différence d'indice de réfraction entre les deux milieux est inférieure à 0,3. Une vitrocéramique serait donc transparente dans le visible si le diamètre est inférieur à 30 nm. Ces résultats sont proches des observations expérimentales [51]. D'autres modèles prennent également en compte la répartition des cristallites (plus précisément la distance entre cristallites) [52].

- si la taille est égale ou supérieure à la longueur d'onde du faisceau incident, on parle de diffusion Mie. Elle varie en fonction de $1/\lambda^2$ et augmente, comme pour la diffusion Rayleigh, avec la taille des particules et avec Δn [12].

I.2.4.3 Ségrégation des dopants

Pour certaines vitrocéramiques, les dopants rentrent partiellement ou totalement dans la phase cristallisée. Le cas le plus spectaculaire concerne les vitrocéramiques à base d'oxyfluorure où l'on observe une ségrégation totale des ions de terre rare dans la phase cristallisée (constituée de monocristaux de CaF_2 [53], PbF_2 [54], LaF_3 [55,56]...), alors que le verre résiduel est un verre d'oxyde (aluminosilicate, germanate...). L'intérêt du procédé de céramisation réside ici dans l'obtention d'un matériau composite gardant les propriétés macroscopiques d'un verre dans lequel la terre rare se retrouve majoritairement dans un environnement cristallin. Ceci permet d'augmenter les rendements de luminescence, notamment dans le cas des matrices d'oxyfluorure, de par la diminution de l'énergie de phonon de la phase cristallisée. On peut aussi limiter les phénomènes de quenching de concentration, ou à l'inverse faciliter la formation des clusters d'ions de terre rare pour favoriser les transferts d'énergie.

II. Spectroscopie des ions de terre rare et de métal de transition

La luminescence d'un matériau peut avoir une origine intrinsèque ou extrinsèque (dopant). Deux familles de dopants sont essentiellement étudiées : les ions de métal de transition et les ions de terre rare. Ces derniers sont utilisés dans de nombreuses applications dont l'amélioration du rendement des cellules solaires mettant en jeu le phénomène de conversion de fréquence. La compréhension des propriétés spectroscopiques des ions dans les matériaux vitreux et vitrocéramiques est donc d'un grand intérêt et nécessite la connaissance des transitions électroniques possibles. La partie qui suit a pour but de faire une description des propriétés des ions dans une matrice hôte.

II.1 Paramètres fondamentaux

II.1.1 Configuration électronique des ions de métal de transition

Les éléments des séries de métaux de transition présentent une configuration électronique incomplète de la sous-couche de valence d. Il y a trois séries d'éléments de transition:

- La première série correspond au remplissage de la sous-couche 3d. Dans cette série, deux éléments présentent une configuration anormale, c'est-à-dire qu'elle n'est pas du type $[\text{Ar}] 4s^2 3d^x$ mais $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{x+1}$. Ce sont le chrome et le cuivre où les

configurations respectivement $4s^1 3d^5$ et $4s^1 3d^{10}$ sont plus stables que les configurations $4s^2 3d^4$ et $4s^2 3d^9$.

- Les deuxième et troisième séries des métaux de transition correspondant au remplissage de la sous-couche 4d et 5d.

Les métaux de transition ont quelques propriétés communes ; ils sont relativement durs et ont une température de fusion élevée. L'existence de plusieurs états d'oxydation pour un même métal a pour conséquence des colorations différentes qui sont une caractéristique de ces éléments. La coloration est due à des transitions électroniques entre les sous-niveaux des orbitales d créés par le champ des ligands ou à des transferts de charge entre le cation et ses ligands. Dans notre étude, on s'intéresse à l'ion Cr^{3+} (**Tableau 2**).

Tableau 2: Variation de la coloration du chrome avec le degré d'oxydation dans les matrices oxydes.

degré d'oxydation	II	III	IV	V	VI
terminaison	d^4	d^3	d^2	d^1	d^0
Couleur	vert	vert	orange	violet	jaune*

*transfert de charge

II.1.2 Configuration électronique des ions de terre rare

La famille des terres rares, aussi appelés « Lanthanides » (**Figure 5**), forme un groupe d'éléments bien distinct. Cette famille s'étend du lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z = 71$) à laquelle on ajoute l'yttrium Y et le scandium Sc du fait de leurs propriétés physico-chimiques voisines, conséquence de leur structure électronique externe. La particularité des lanthanides est la présence d'une couche électronique interne 4f incomplète, de degré d'occupation variable, alors que d'autres couches plus externes (5s-5p) sont déjà pleines.

La configuration électronique générale des lanthanides est la suivante:

$$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6] = [Xe] 4f^n 5d^0 6s^2 \quad n \text{ allant de 1 à 14}$$

Comme présenté dans le **Tableau 3**, la configuration électronique des terres rares se compose d'une structure de cœur commune qui résulte du remplissage de la couche 4f. Tant que la couche 4f n'est pas complètement remplie avec 14 électrons, des niveaux électroniques sont inoccupés et permettent des transitions interconfigurationnelles f-f.

Figure 5: Tableau périodique des éléments. Le tableau standard est présenté avec les terres rares (lanthanides) isolées en dessous. Une bordure rouge encadre les éléments de Scandium (Sc) à Ytterbium (Yb) dans la série des lanthanides, et une étiquette 'Terre Rares' pointe vers cette série.

Figure 5: Tableau périodique des éléments.

Tableau 3: Configuration électronique des lanthanides et de leur ion trivalent, ainsi que leurs rayons ioniques en coordinence 8 [57].

Numéro atomique	Nom	Symbole	Configuration électronique		Rayon ionique Ln^{3+} (Å)
			Ln	Ln^{3+}	
57	Lanthane	La	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^0$	1,16
58	Cérium	Ce	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$	1,143
59	Praséodyme	Pr	$[\text{Xe}] 4f^3 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$	1,126
60	Néodyme	Nd	$[\text{Xe}] 4f^4 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$	1,12
61	Prométhium*	Pm	$[\text{Xe}] 4f^5 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$	-
62	Samarium	Sm	$[\text{Xe}] 4f^6 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$	1,09
63	Europium	Eu	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$	1,066
64	Gadolinium	Gd	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$	1,06
65	Terbium	Tb	$[\text{Xe}] 4f^9 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^8$	1,040
66	Dysprosium	Dy	$[\text{Xe}] 4f^{10} 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$	1,027
67	Holmium	Ho	$[\text{Xe}] 4f^{11} 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$	1,02
68	Erbium	Er	$[\text{Xe}] 4f^{12} 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$	1,004
69	Thulium	Tm	$[\text{Xe}] 4f^{13} 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$	0,994
70	Ytterbium	Yb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$	0,985
71	Lutécium	Lu	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$	0,97

* ne possède pas d'isotope stable

Dans les matériaux solides, les lanthanides se trouvent principalement sous forme d'ion trivalent (Ln^{3+}). Les degrés divalent (Ln^{2+}) ou tétravalent (Ln^{4+}) sont rencontrés pour certains éléments. L'ion trivalent est formé par la perte des deux électrons 6s et de l'électron 5d s'il en possède un, ou d'un électron 4f dans le cas contraire. Les niveaux saturés $5s^2$ et $5p^6$

font écran au niveau 4f ce qui explique la quasi-insensibilité de ce niveau aux effets d'interactions externes diverses. Il en résulte que les électrons 4f ne subissent que très faiblement l'effet du champ cristallin lorsque l'ion est inséré dans un solide. En conséquence, les transitions électroniques f-f se produisent entre niveaux discrets, comme dans l'ion libre (l'éclatement des niveaux par l'effet du champ cristallin disparaît), et les absorptions ou émissions de lumière sont quasi-monochromatiques. Par ailleurs, on constate que le rayon ionique des lanthanides diminue quand le nombre d'électrons augmente. Ce phénomène est appelé contraction lanthanidique. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes limités à l'étude des ions Ln^{3+} avec $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tm}, \text{Eu}$ et Yb .

II.1.3 Les niveaux d'énergie

II.1.3.1 Les termes spectroscopiques

Les différents niveaux d'énergie peuvent être décrits en connaissant la structure électronique. Ils sont caractérisés par la notation de Russel-Saunders $^{2S+1}\text{L}_J$ [58] faisant intervenir les moments cinétiques L, S et J:

- S moment résultant des couplages entre spins,
- L moment résultant des couplages entre orbitales,
- J moment angulaire total.

Lorsqu'un ion de terre rare ou de métal de transition est incorporé dans une matrice, il est soumis à l'influence des ligands qui l'entoure. Ces derniers créent un champ électrostatique appelé champ cristallin [59] qui vient perturber les niveaux énergétiques de l'ion libre. Dans le cas des ions de terre rare, les électrons 4f sont faiblement perturbés du fait de l'effet d'écran des couches complètes 5s et 5p, comme on l'a vu précédemment. Dans ce cas, l'Hamiltonien H s'écrit comme la somme de quatre termes: les trois premiers définissent l'énergie de l'ion libre alors que le dernier définit l'énergie du champ cristallin.

$$H = H_0 + H_e + H_{so} + H_{cc} \quad (\text{Equation II.1})$$

- H_0 représente l'Hamiltonien de configuration. Il décrit l'énergie cinétique et potentielle de tous les électrons dans le champ du noyau et permet d'obtenir les énergies des configurations électroniques. Ce terme ne provoque pas de levée de dégénérescence de configuration car il est de symétrie sphérique ;
- H_e représente l'interaction électrostatique traduite par la répulsion coulombienne des électrons de la couche 4f entre eux. Cette interaction conduit à la levée de dégénérescence des niveaux ^{2S+1}L de multiplicité $2S+1$;

- H_{so} représente le couplage spin-orbite, il traduit l'interaction magnétique entre le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin. Le couplage spin-orbite est représenté par le moment angulaire total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ avec $|\mathbf{L} - \mathbf{S}| \leq J \leq |\mathbf{L} + \mathbf{S}|$. L'interaction produit un éclatement des termes en niveaux $^{2S+1}L_J$.
- H_{cc} est la somme des perturbations dues à l'environnement (champ cristallin) pour les n électrons de la couche 4f de l'ion de terre rare.

La **Figure 6** présente l'effet de différentes interactions sur la décomposition des niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ des ions de terre rare.

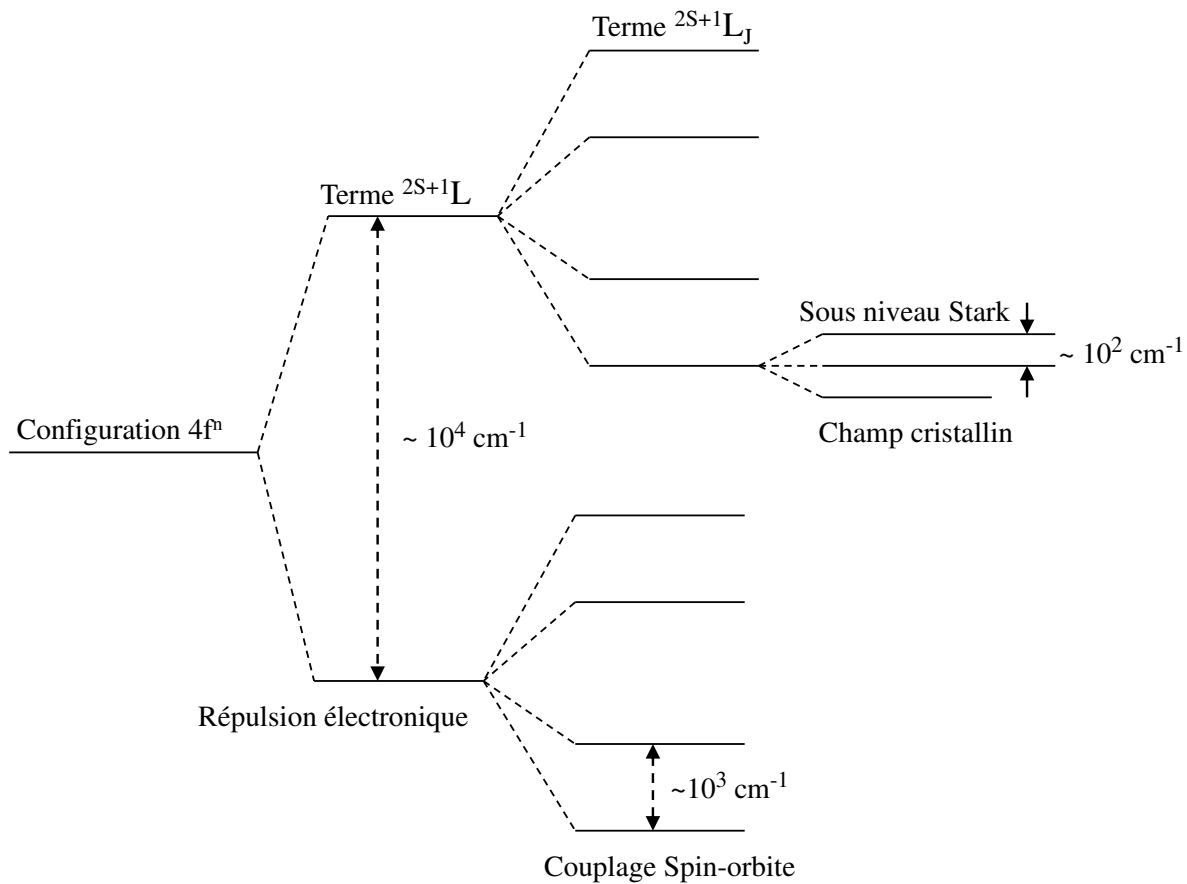


Figure 6: Éclatement des niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ sous l'effet de différentes interactions.

II.1.3.2 L'effet du champ cristallin

Sous l'effet du champ cristallin, les niveaux $^{2S+1}L_J$ sont décomposés en sous-niveaux énergétiques appelés Stark. Cette décomposition dépend de la symétrie du champ cristallin qui est similaire à celle du site occupé par l'ion dans le cristal. La dégénérescence maximale des niveaux $^{2S+1}L_J$ vaut $(2J + 1)$ si n est pair et $(J + 1/2)$ si n est impair.

Le **Tableau 4** donne l'ordre de dégénérescence suivant la symétrie du site occupé par l'ion. Pour les matrices vitreuses, la symétrie est en général très basse. La levée de dégénérescence des niveaux $^{2S+1}L_J$ peut être partielle ou totale suivant le taux d'abaissement de la symétrie. Le **Tableau 5** montre les points de différence et les propriétés en commun des ions de terre rare et des ions de transition.

Tableau 4: Nombre de sous-niveaux Stark issus d'un niveau $^{2S+1}L_J$ suivant la symétrie du site dans les différents systèmes cristallins.

Symétrie	J =	0	1	2	3	4	5	6
Cubique O, T, T _h , O _h , T _d		1	1	2	3	4	4	6
Hexagonale D _{3h} , D ₆ , D _{6h} , C ₆ , C _{3h} , C _{6h} , C _{6v}		1	2	3	5	6	7	9
Trigonale, C _{3v} , D _{3d} , D ₃ , C ₃ , S ₆		1	2	3	4	5	7	8
Tétraгонаle D _{2h} , C _{4h} , D ₄ , C ₄ , D _{4h} , S ₄ , C _{4v}		1	2	4	6	7	8	10
Rhomboédrique C _{2v} , D ₂ , D _{2h} Monoclinique C _s , C ₂ , C _{2h}		1	3	5	7	9	11	13
basse	2J+1	1	3	5	7	9	11	13

Symétrie	J =	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
Cubique		1	1	2	3	3	4	5	5	6
basse	J+1/2	1	2	3	7	5	6	7	8	9

Tableau 5: Comparaison spectroscopique entre les ions de terre rare et de métal de transition. Les différents effets sont classés par ordre décroissant.

Ion de métal de transition [Ar] : xd^n	Ion de lanthanide : [Xe] $4f^n$
Interaction électron-noyau ↓ Configuration	
Répulsion inter-électronique ↓ Termes spectroscopiques ^{2S+1}L	
Champ cristallin ↓ Éclatement maximal de chaque niveau ^{2S+1}L en $2L+1$ niveaux	Couplage spin-orbite ↓ Éclatement max. de chaque niveau ^{2S+1}L en : <ul style="list-style-type: none"> • $2S+1$ niveaux $^{2S+1}L_J$ si $S \leq L$; • $2L+1$ niveaux $^{2S+1}L_J$ si $S > L$.
Couplage spin-orbite ↓ Éclatement maximal en : <ul style="list-style-type: none"> • $2S+1$ sous-niveaux si n pair ; • $S+1/2$ sous-niveaux si n impair. 	Champ cristallin ↓ Éclatement maximal en : <ul style="list-style-type: none"> • $2J+1$ composantes Stark si n pair ; • $J+1/2$ composantes Stark si n impair.

II.1.3.3 Les règles de sélection

Sous l'effet d'un champ électromagnétique extérieur, les électrons peuvent subir des transitions radiatives entre les différents niveaux de la couche $4f^n$. Elles sont essentiellement de nature dipolaire électrique ou dipolaire magnétique. Ces transitions sont soumises à des règles de sélection.

- Les transitions dipolaires électriques (DE) doivent vérifier les règles de Laporte :

$$\Delta \ell = \pm 1, \Delta L \leq 2\ell, \Delta S = 0 \text{ et } \Delta J \leq 2\ell.$$

Ceci implique que la transition s'accompagne d'un changement de parité de l'orbitale, ce qui n'est pas le cas pour les transitions f-f. Ces règles ne sont pas toujours respectées dans les solides ; on peut ainsi observer des transitions interdites du fait du mélange des orbitales 4f et 5d (induites par l'influence du champ cristallin) mais leur intensité sera faible. Ces transitions dipolaires électriques sont appelées transitions dipolaires forcées.

- Les transitions dipolaires magnétiques (DM) entre niveaux f sont permises et doivent vérifier les conditions suivantes:

$$\Delta \ell = 0, \Delta L = 0, \pm 1, \Delta S = 0, \Delta J = 0, \pm 1$$

Dans les verres, on peut observer les deux types de transition. Cependant, la symétrie du site occupé par la terre rare influe sur les probabilités de transition entre les niveaux.

II.1.4 Interaction du rayonnement avec les ions de terre rare

II.1.4.1 L'absorption – section efficace d'absorption

Considérons un rayonnement électromagnétique d'énergie $E = h\nu$ traversant un matériau contenant des ions de terre rare (TR). Si les photons ont une énergie proche de l'écart énergétique ΔE séparant l'état fondamental E_1 de l'état excité E_2 , ils peuvent alors être absorbés par l'ion. Le processus d'absorption est décrit dans la **Figure 7**.

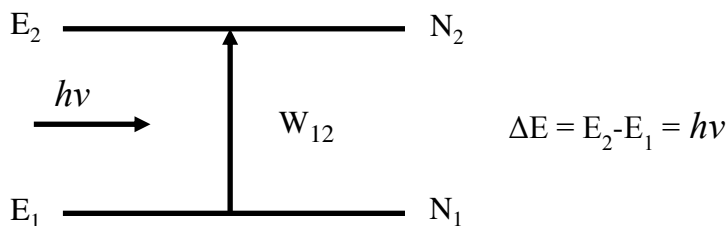


Figure 7: Absorption d'un photon

Le phénomène d'absorption est régi par la loi de Beer-Lambert. Cette loi donne le rapport de l'intensité transmise I sur l'intensité incidente I_0 d'un faisceau lumineux de longueur d'onde λ après la traversée d'un milieu absorbant d'épaisseur L :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{\alpha \times L}{\ln 10} = DO \quad (\text{Equation II.2})$$

α est le coefficient d'absorption (exprimé en cm^{-1} quand l'épaisseur L l'est en cm),
DO est la densité optique.

Pour une épaisseur donnée, l'absorption du matériau dépend du taux de dopage. On définit alors la section efficace d'absorption σ_{abs} qui est le coefficient de proportionnalité entre la probabilité d'absorption et le nombre d'ions actifs par unité de surface. Elle se calcule à partir de la densité optique comme suit :

$$\sigma_{abs} = \frac{2,3 \times DO}{N_0 \times L} \quad (\text{Equation II.3})$$

avec : N_0 la concentration en ions TR (ions.cm^{-3}) définie par :

$$N_0 = \frac{[\text{TR mol\%}] \times \rho \times N_a}{M \times 100} \quad (\text{Equation II.4})$$

- ρ la masse volumique du matériau
- M la masse molaire du matériau
- N_a le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

La section efficace d'absorption s'exprime en cm^2 . Plus elle est élevée, plus l'absorption de l'ion est importante.

La probabilité pour qu'un ion passe à l'état excité dépend, d'après l'hypothèse d'Einstein, du temps d'interaction dt entre cet ion et le photon avec lequel il interagit, de la densité d'énergie du rayonnement et du nombre d'ions à l'état fondamental. Soient N_1 et N_2 les populations du niveau fondamental et du niveau excité, la variation de la population s'écrit:

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12} \times \rho(\nu) \times N_1 = -\frac{dN_2}{dt} = -W_{12} \times N_1 \quad (\text{Equation II.5})$$

avec : B_{12} le coefficient d'Einstein,

$\rho(\nu)$ la densité d'énergie par unité du faisceau incident de fréquence ν (en J.s.m^{-3}),

W_{12} la probabilité d'absorption (en s^{-1}).

Une fois l'ion dans un état excité, il peut repasser à un niveau d'énergie inférieur suivant deux types de transition :

- ✓ radiative impliquant l'émission de photon ;
- ✓ non radiative où l'énergie est soit transformée en chaleur (relaxation multiphonon ou transmise à un autre ion (transfert d'énergie)).

II.1.4.2 Les transitions radiatives

Sans aucune action extérieure, l'ion dans son état excité d'énergie E_2 revient spontanément au niveau stable E_1 en émettant un photon d'énergie $h\nu$ égale à l'écart énergétique (**Figure 8a**). La variation de population des niveaux d'énergie E_1 et E_2 s'écrit alors :

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21} \times N_2 = -\frac{dN_2}{dt} \quad (\text{Equation II.6})$$

où A_{21} est le coefficient d'Einstein correspondant à la probabilité d'émission spontanée par unité de temps (en $\text{m}^3.\text{s}^{-2}.\text{J}^{-1}$).

Dans le cas d'un système simple à deux niveaux, la durée de vie radiative τ_{rad} s'exprime par :

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{1}{A_{21}} \quad (\text{Equation II.7})$$

La durée de vie radiative est différente de la durée de vie obtenu expérimentalement, car elle ne prend pas en compte les processus non radiatifs et les mécanismes d'échange d'énergie entre ions.

Dans le cas où l'ion de TR possède plusieurs niveaux d'énergie E_j en dessous du niveau émetteur E_i , des émissions spontanées peuvent se produire vers ces différents niveaux avec chacune leur probabilité de transition A_{ij} . La durée de vie radiative du niveau émetteur s'exprime alors par :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{ij}} \quad (\text{Equation II.8})$$

Le processus d'émission spontanée s'applique à toutes les sources lumineuses, excepté les sources lasers où l'ion dans l'état excité interagit avec un photon incident en émettant un photon identique au photon exciteur; on parle alors d'émission stimulée (**Figure 8b**).

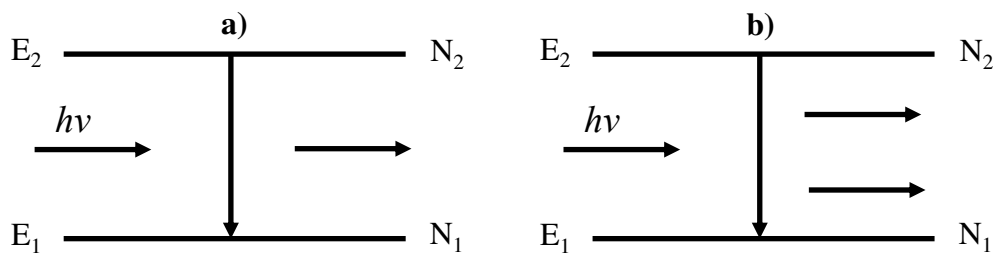


Figure 8: a) Emission spontanée et b) émission stimulée d'un photon.

II.1.4.3 Les transitions non radiatives

Lorsqu'un ion se désexcite en dissipant l'énergie vers le réseau par création de phonons, la transition est dite non radiative (**Figure 9**). Dans le cas où l'écart énergétique ΔE entre le niveau émetteur et le niveau immédiatement inférieur est supérieure à l'énergie de phonon maximale du matériau, plusieurs phonons seront créés simultanément et on parle de relaxation multiphonons et de transfert d'énergie [60].

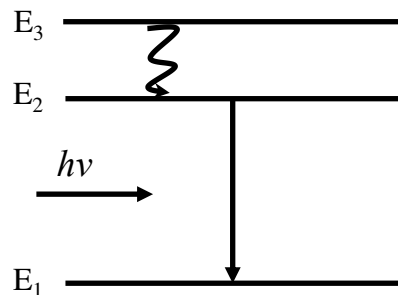


Figure 9: Absorption d'énergie vibrationnelle (phonons) par la matrice.

On peut caractériser la probabilité de transition non radiative à partir de l'équation du gap :

$$w_{nr} = B \exp(-C\Delta E) \quad (\text{Equation II.9})$$

avec B et C : des constantes caractéristiques d'une matrice et indépendantes de la terre rare.

La probabilité de transition non radiative varie en fonction de la température suivant la loi :

$$w_{nr}(T) = w_{nr}(0K) \left(1 + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \right)^p \quad (\text{Equation II.10})$$

avec : $w_{nr}(0K)$ la probabilité de transition à 0 K,

p le nombre de phonons utilisés,

$\hbar\omega$ l'énergie de phonon de la matrice.

La probabilité de la transition non radiative croît avec la température et conduit à une diminution de la durée de vie. On constate également que cette probabilité est d'autant plus importante que l'énergie de phonon du matériau sera élevée. D'après la loi du gap, la probabilité de la transition non radiative décroît avec la différence d'énergie ΔE . Lorsque le nombre de phonons p nécessaires à la transition est inférieur à 4, la probabilité de transition non radiative entre en compétition avec le processus radiatif [61].

III. Conversion de fréquence

III.1 Motivation de la recherche

La population de la planète augmente ce qui cause une forte croissance des demandes énergétiques. En raison des ressources limitées des matières fossiles comme le charbon, le gaz ou le pétrole, leur remplacement par des sources d'énergies renouvelables s'avère indispensable. On s'intéresse en particulier aux cellules solaires qui transforment le rayonnement solaire en énergie électrique par effet photovoltaïque.

Les cellules photovoltaïques les plus répandues sont à base de silicium cristallin (Si-c) possédant une énergie de bande interdite (ou band-gap) de 1,1 eV ce qui leur permet d'absorber une partie du rayonnement solaire, jusqu'à 1100 nm dans le proche infra-rouge (NIR), comme le montre la **Figure 10**. Le rendement maximal de ces cellules est limité à 30% (limite de Shockley-Queisser) [62].

Actuellement, le rendement des cellules au Si-c atteint 18-19%. Deux mécanismes majeurs sont à l'origine des pertes qui limitent le rendement [63] :

- la thermalisation des porteurs de charge due aux photons de haute énergie provenant de la lumière solaire, à la recombinaison radiative au niveau des défauts et des joints de grains ;

- l'absorption non efficace des photons d'énergie inférieure au band-gap.

Par ailleurs, la thermalisation participe aussi à l'échauffement de la cellule ce qui fait diminuer le rendement.

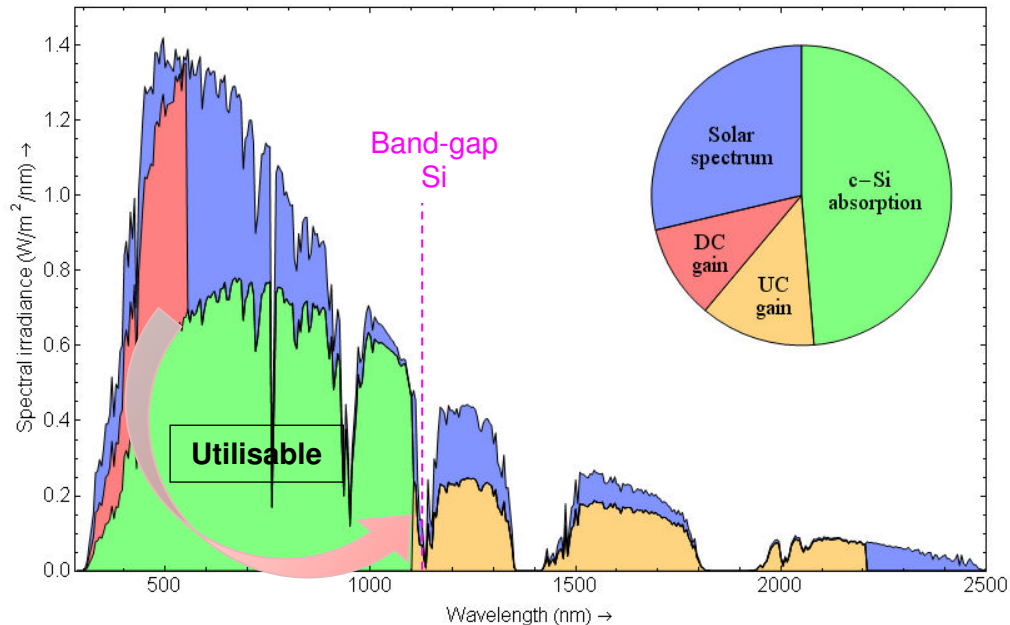


Figure 10: Spectre solaire AM1.5 (en considérant la position moyenne du soleil sur une année et sous nos latitudes) et parties utilisées par la cellule solaire, parties utilisables par up-conversion (UP) et down-conversion (DC) d'après [64].

Historiquement, les recherches en vue d'améliorer les rendements des cellules solaires ont d'abord concerné les performances du matériau semi-conducteur et des contacts pour former les cellules. Depuis une quinzaine d'années, une nouvelle voie est exploitée qui consiste à modifier le spectre solaire par des processus de conversion de longueur d'onde, afin d'avoir le maximum de photons dans la zone de plus grande efficacité quantique de la cellule [65]. Le rayonnement émis par le soleil (AM0) est constitué de 9% d'ultra-violet (UV), 43% de visible et 48% d'infra-rouge (IR). Il y a donc un grand intérêt à transformer les rayonnements visibles et IR en rayonnements d'énergie proche-IR se trouvant à proximité de la band-gap du semi-conducteur (**Figure 10**). Comme on l'a vu, les ions de terre rare sont de bons candidats pour l'ingénierie de photons grâce à leurs nombreux niveaux d'énergie. En théorie, il existe deux possibilités pour augmenter l'efficacité par conversion de fréquence : par up-conversion (l'énergie du photon émis est supérieure à celle du photon absorbé) ou down-conversion (l'énergie du ou des photons émis est inférieure à celle du photon absorbé).

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons aux matériaux fluorés dopés terre-rare qui peuvent être utilisés pour le mécanisme de down-conversion afin de transformer une partie du rayonnement UV-visible non absorbé par la cellule au silicium en rayonnement utile. Le mécanisme est basé sur des transferts d'énergie entre un couple d'ions de terre rare ou entre un ion de métal 3d et un ion de terre rare. Les matériaux convertisseurs de fréquence sont facilement intégrables aux cellules solaires sans modification de l'architecture. Dans le cas du down-conversion, ils sont placés en face avant de la cellule comme illustré dans la **Figure 11**.

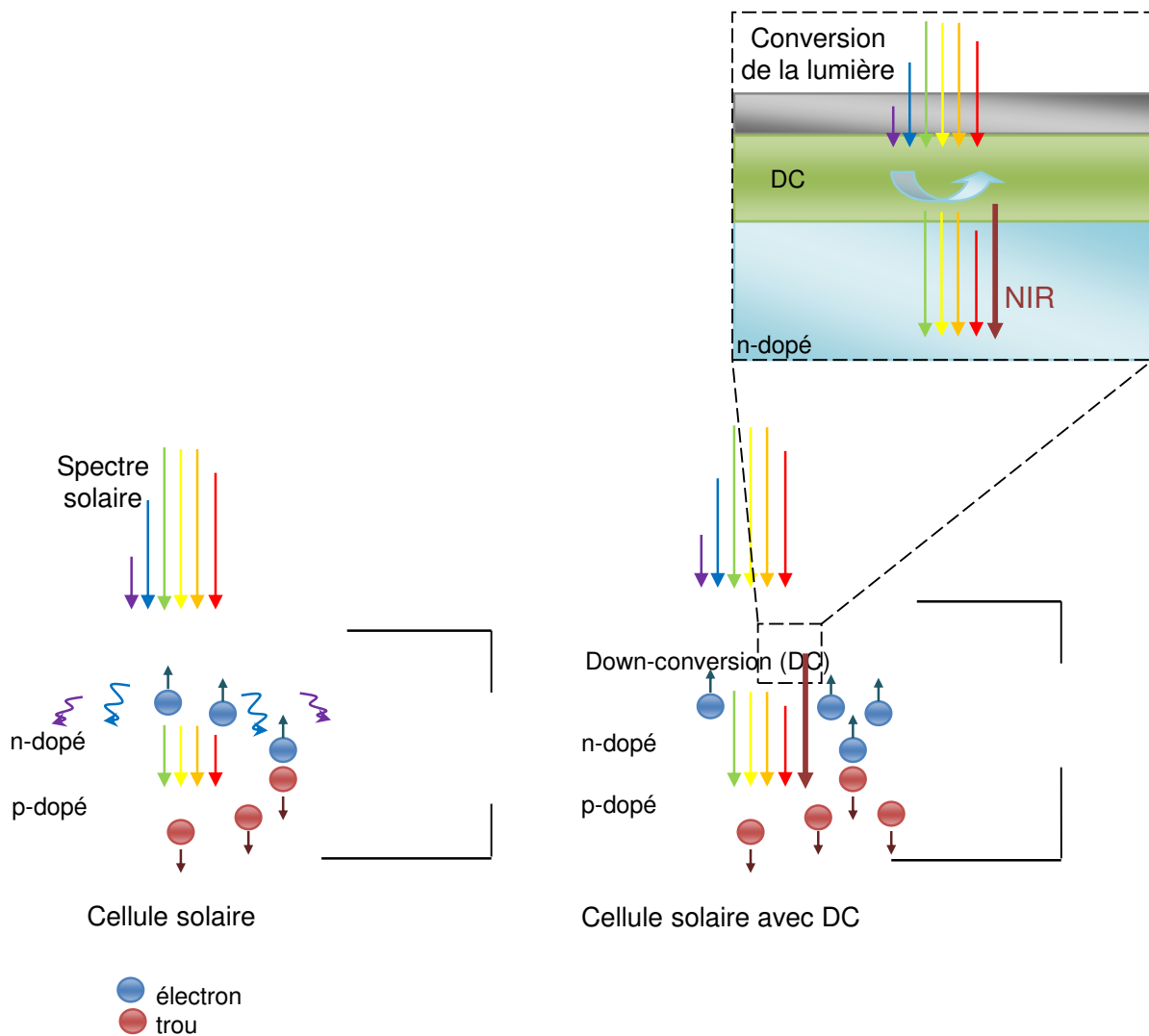


Figure 11: Conversion de fréquence de la cellule solaire avec une couche de down-converter.

D'autres types de matériaux permettent également la conversion de fréquence, comme les quantum dots (QD) ou les colorants organiques (cellules solaires à colorants ou DSSC pour Dye-Sensitized Solar Cell) [66].

On définit par la suite les différents types de transfert d'énergie qui peuvent avoir lieu entre deux ions voisins dans un matériau.

III.2 Les transferts d'énergie

Généralement, lors du processus de transfert d'énergie, un ion « donneur » ou « sensibilisateur » va céder son énergie à un ion « accepteur » en se désexcitant sans émission radiative [67]. Ces ions peuvent être ou non de nature différente et ils interagissent entre eux pour donner lieu à différents types de transfert d'énergie : résonant ou assisté par des phonons et par up- ou down-conversion.

L'efficacité du transfert d'énergie dépend de la façon dont l'ion accepteur est excité par l'ion donneur. En particulier, cela requiert un recouvrement des spectres d'absorption du donneur et d'émission de l'accepteur, ainsi qu'une forte absorption du donneur. Le processus de transfert d'énergie FRET (Förster Resonance Energy Transfer) a été traité par Förster [68] et Dexter [69] pour des interactions dipôle-dipôle. Dans la théorie Förster-Dexter, la probabilité W du transfert dépend de la distance R entre le donneur et l'accepteur, suivant la relation :

$$W = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (\text{Equation III.1})$$

où R_0 est la distance critique pour laquelle les probabilités du transfert d'énergie et de l'émission spontanée du donneur sont égales et τ la durée de vie expérimentale, incluant les relaxations multiphonons. Dans le cas d'une distribution homogène des dopants, la distance moyenne entre deux ions peut être calculée à partir de la formule :

$$R = 2 \left[\frac{3}{4\pi N} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Equation III.2})$$

N étant la concentration en dopants par unité de volume.

Une description plus détaillée des interactions entre ions a été donnée par Inokuti et Hirayama [70], valable s'il n'y a pas de diffusion entre ions donneurs. L'intensité de luminescence du donneur s'exprime alors par :

$$I(t) = I(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4\pi}{3} \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) R_0^3 N_A \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} \right] \quad (\text{Equation III.3})$$

où τ_0 est la durée de vie en l'absence d'accepteur et Γ la fonction Gamma.

Le cas d'une diffusion faible entre ions donneurs a été traité par Yokota et Tanimoto [71].

L'expression de l'intensité de luminescence devient :

$$I(t) = I(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{4\pi}{3} \sqrt{\pi} R_0^3 N_A \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} \times \left(\frac{1 + 10.87x + 15.5x^2}{1 + 8.743x} \right) \right] \quad (\text{Equation III.4})$$

avec : $x = D_3 \sqrt{\frac{\tau_0}{R_0^6}}$, D étant le paramètre de diffusion.

III.2.1 Transfert d'énergie résonant ou assisté par des phonons

Dans le cas du transfert résonant, les ions proches voisins considérés présentent des niveaux d'énergie identiques. L'ion donneur D dans son état excité D* va relaxer vers un niveau inférieur en cédant son énergie à un ion accepteur A dans l'état fondamental. Cet ion accepteur absorbe cette énergie et passe dans un état excité A* (**Figure 12a**).

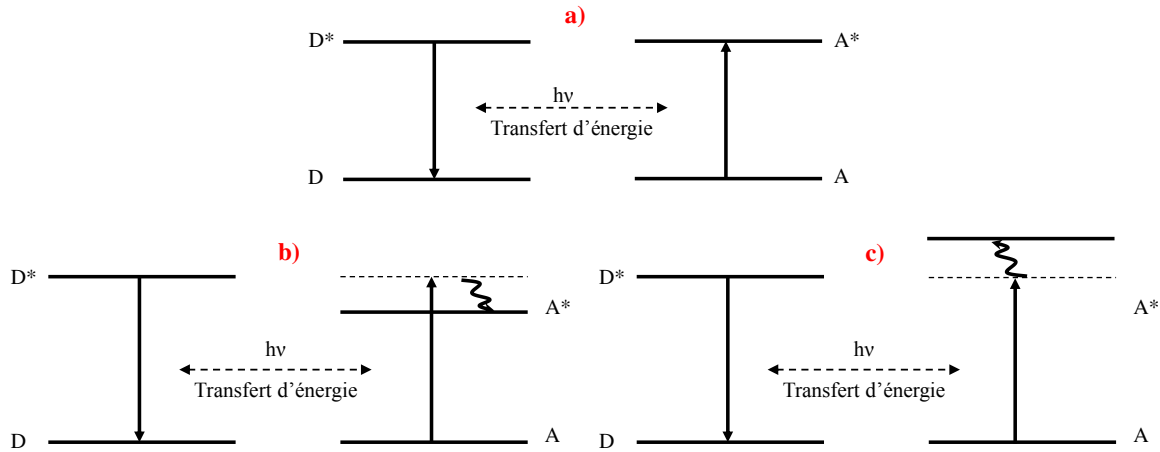


Figure 12: a) Transfert d'énergie résonant;
Transfert assisté par b) émission c) absorption de phonon.

Dans le cas où la différence d'énergie entre les niveaux impliqués n'est pas exactement identique, on parle de transfert non résonant ou assisté par des phonons. Afin d'assurer une conservation totale de l'énergie, un ou plusieurs phonons peuvent être émis ou absorbés, suivant que l'énergie de la transition $D^* \rightarrow D$ est supérieure ou inférieure à celle de la transition $A \rightarrow A^*$ (**Figures 12b et c**). La probabilité du transfert augmente quand la concentration en ions actifs augmente.

III.2.2 Transfert d'énergie par up-conversion

Dans le cas du processus d'up-conversion, les deux ions sont initialement dans un état excité. L'ion accepteur passe dans un état excité A** avec une énergie supérieure à son état

excité de départ A^* . Lors de sa désexcitation, il émet un photon d'énergie plus grande à celle utilisée pour peupler le niveau émetteur (**Figure 13**).

Le processus d'up-conversion peut se dérouler de deux façons différentes:

- ✓ par absorption séquentielle qui met en jeu l'absorption de deux photons par un même ion, entraînant le peuplement d'un niveau excité d'énergie supérieur.
- ✓ par **APTE** (Addition de Photons par Transfert d'Energie). Au cours de ce processus, les deux ions dans l'état excité échangent leurs énergies, le donneur se désexcite vers un niveau inférieur et l'accepteur est déjà dans un état excité de plus haute énergie.

Les deux processus peuvent entrer en compétition ; l'APTE aura lieu lorsque les ions de terre rare sont proches et donc quand les concentrations sont élevées.

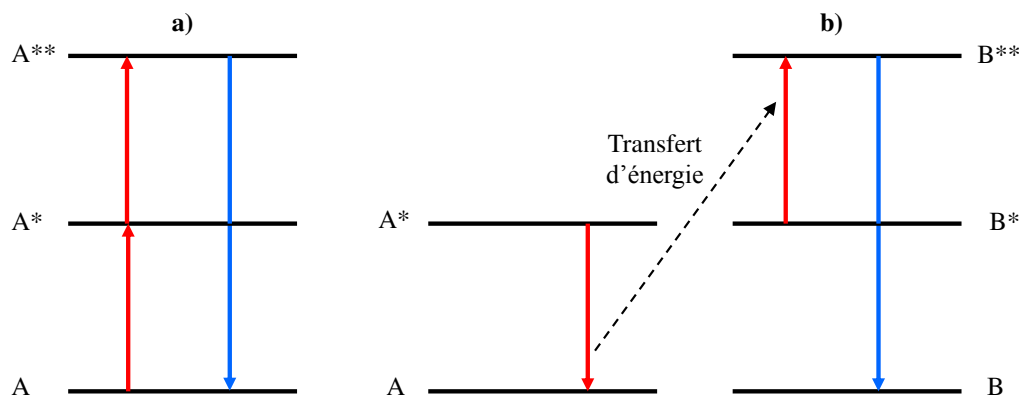


Figure 13: *a) Processus d'absorption séquentielle b) Processus d'addition de photon par transfert d'énergie (APTE).*

III.2.3 Transfert d'énergie par down-conversion

Dans le cas du processus de down-conversion, on peut distinguer deux mécanismes: Quantum-Cutting (QC) et Down-Shifting (DS). Comme pour l'up-conversion, ces processus peuvent avoir lieu avec un seul type de dopant mais aussi entre deux (ou plus) dopants différents.

III.2.3.1 Concept du quantum-cutting

Le quantum-cutting est un processus avec un rendement quantique interne d'émission (nombre de photons émis/nombre de photons absorbés) supérieur à 100% [72]. Dans ce processus, un photon incident de haute énergie (UV ou visible) se divise en deux photons ou plus de basse énergie (proche IR), qui peuvent par conséquent être absorbés efficacement par les cellules solaires.

Ceci peut se réaliser selon différentes voies présentées sur la **Figure 14**:

- ✓ le mécanisme le plus simple se produit avec un seul ion possédant au moins trois niveaux d'énergie. Quand cet ion absorbe un photon de haute énergie, il émettra deux photons de plus basse énergie (**Figure 14a**) :
- ✓ les mécanismes qui se produisent avec un transfert partiel d'énergie (résonant ou non résonant) entre deux ions de terre rare sont rassemblés sur les **Figures 14b-d**. Dans ce cas, il y a un centre qui joue le rôle de l'absorbeur B et l'autre qui joue le rôle de l'émetteur A.
- ✓ le mécanisme le moins efficace se produit en une seule étape par transfert d'énergie coopératif entre un ion A et 2 ions B (**Figure 14e**).

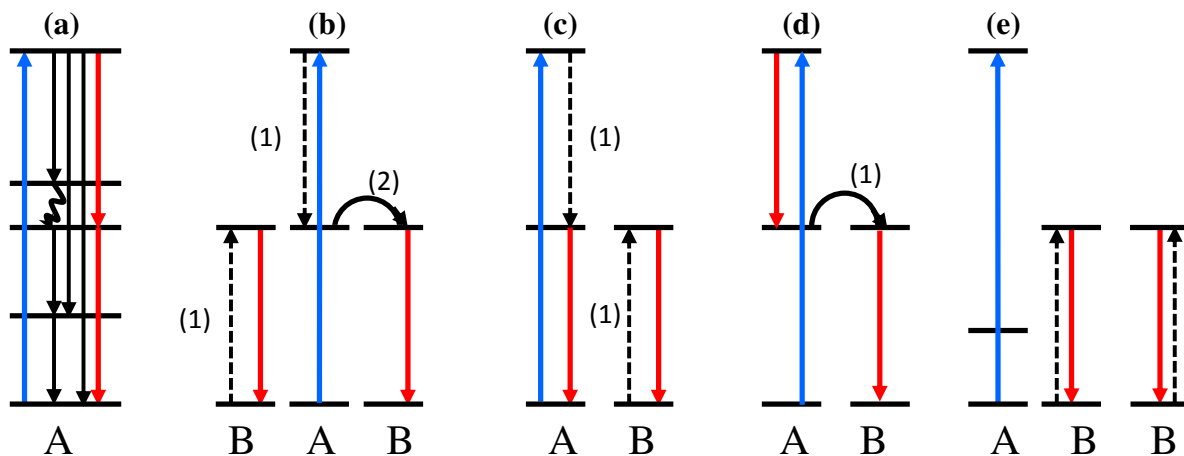


Figure 14: Résumé des différents mécanismes de quantum cutting pour les applications en photovoltaïque.

III.2.3.2 Concept du down-shifting

Le processus de down-shifting peut s'effectuer selon différentes voies présentées sur la **Figure 15**:

- ✓ un ion absorbe un photon de haute énergie et émet un photon d'énergie plus basse. (**Figures 15a et b**).
- ✓ un ion absorbe un photon de haute énergie puis transfère son énergie à un autre ion qui émet un photon de plus basse d'énergie (**Figure 15c**).

Dans tous les cas, la différence d'énergie est dissipée sous forme de phonons.

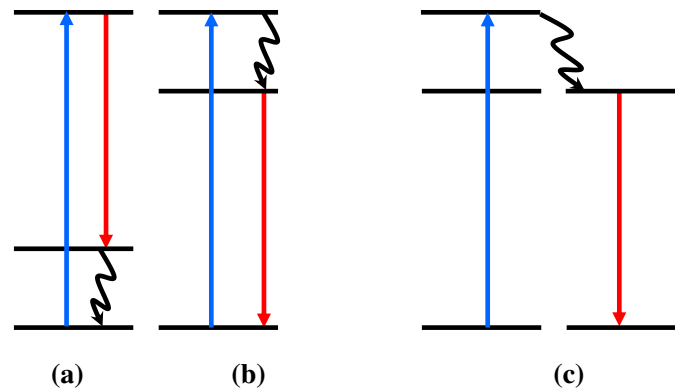


Figure 15: Résumé des mécanismes de down-shifting avec un et deux ions.

III.2.4 Quantum-cutting dans les matériaux co-dopés $\text{TR}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$

Depuis la première démonstration du processus de down-conversion, proposé en 1957 par D.L. Dexter et al. [73], et prouvé expérimentalement en 1974 par Piper et al. sur le composé $\text{YF}_3: \text{Pr}^{3+}$ [74], une grande attention s'est portée sur de nouveaux matériaux possédant une forte efficacité de conversion de fréquence, dans le but d'améliorer le rendement des cellules solaires [72,75]. Selon les études de Richards et al. [63], environ 32% de l'énergie en excès des photons UV-Visible, initialement perdue sous forme de chaleur, peut être utilisée pour le mécanisme de down-conversion. Trupke et al. [76], ont montré que le rendement théorique de la cellule solaire peut être amélioré jusqu'à $\sim 39\%$ quand on applique une couche idéale de matériau down-converter sur la face arrière de la cellule c-Si (**Figure 16**).

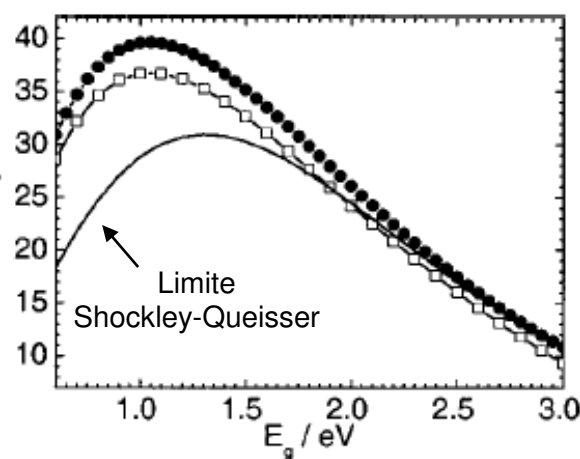


Figure 16: Amélioration du rendement des cellules solaires dans les systèmes utilisant des matériaux down-converters par Quantum-Cutting, placés sur la face avant (\square) ou arrière (\bullet) de la cellule (d'après [76]).

Des études récentes et nombreuses avec différentes matrices co-dopées avec les paires $\text{TR}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ (TR = Pr [77–85], Tm [55,77,83,86,87], Tb [55,77,83,88–90], Ho [56,91], Er [92,93] et Nd [94]) ont démontré la possibilité de quantum cutting convertissant des photons UV-Visible en proche-IR. Selon le diagramme de Dieke (**Figure 17**), l'ion Yb^{3+} est idéal comme ion émetteur du fait qu'il possède un seul état excité ($^2\text{F}_{5/2}$) à environ $10\,000\text{ cm}^{-1}$ en dessus de l'état fondamental ($^2\text{F}_{7/2}$). Cet ion seul ne peut pas absorber de rayonnement de haute énergie. La combinaison de ce dernier avec d'autres ions de TR possédant des niveaux d'énergie vers $20\,000\text{ cm}^{-1}$ et pouvant absorber des photons de haute énergie (de 280 à 550 nm) est donc intéressante pour obtenir une conversion efficace. Dans ce cas, les ions TR^{3+} transfèrent leur énergie aux ions Yb^{3+} qui émettent alors des photons de 980 nm à 1000 nm. Ces photons situés juste en limite de la bande interdite du silicium peuvent donc être utilisés très efficacement par la cellule solaire au silicium.

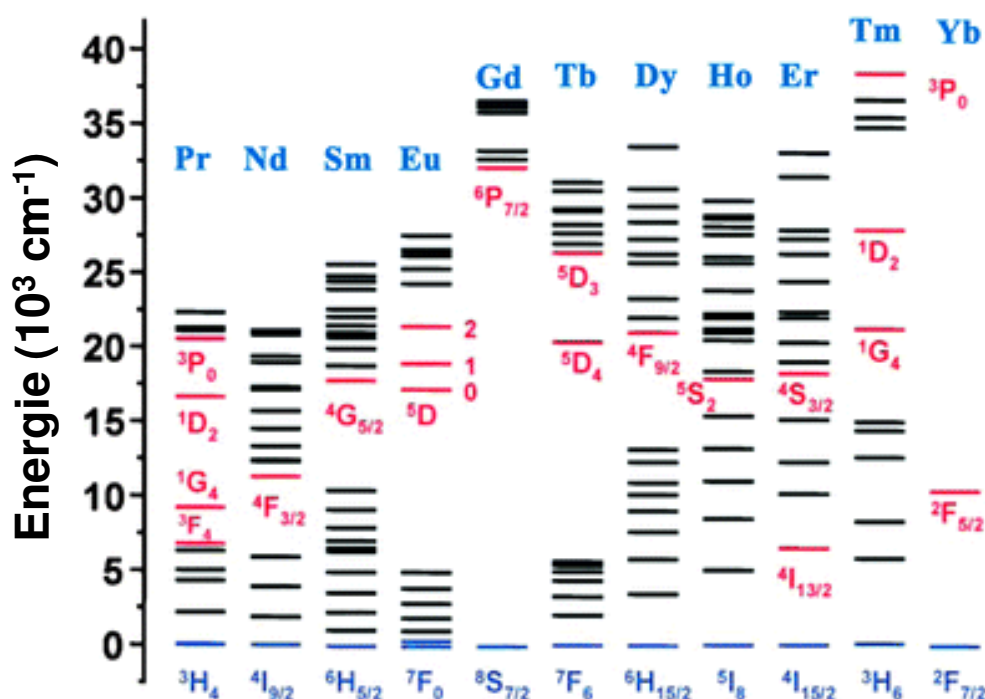


Figure 17: Diagramme d'énergie de certains ions de terre rare TR^{3+} (d'après [95]).

L'efficacité des mécanismes de conversion de fréquence peut être évaluée en calculant :

- le rendement quantique interne : rapport du nombre de photons émis par le matériau sur le nombre de photons absorbés ;
- le rendement quantique externe : rapport du nombre de photons émis par le matériau luminescent sur le nombre de photons incidents arrivant sur le matériau. Il tient donc compte de la réflexion de la lumière à la surface du matériau.

Le **Tableau 6** rassemble les différents matériaux (vitreux, vitrocéramiques et cristallins) co-dopés $\text{TR}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ utilisés pour le QC, leurs méthodes de préparation, la longueur d'onde d'excitation utilisée ainsi que le rendement quantique interne maximal obtenu [75]. En règle générale, la matrice doit présenter une faible énergie de phonon afin de limiter les relaxations multiphonons qui vont s'opposer aux transferts d'énergie. Les énergies de phonons des matériaux inorganiques sont les suivantes, classées par ordre croissant : iodure (160 cm^{-1}), bromure ($175\text{-}190\text{ cm}^{-1}$), fluorure ($300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$), tellure ($600\text{-}850\text{ cm}^{-1}$), germanate ($800\text{-}975\text{ cm}^{-1}$), silicate ($1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$), phosphate ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$), borate ($\sim 1400\text{ cm}^{-1}$). Pour une même matrice hôte, la paire $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ présente les meilleurs rendements car l'ion Pr^{3+} correspond au cas idéal pour la quantum-cutting : l'écart d'énergie entre le niveau $^3\text{P}_0$ et le niveau fondamental est environ deux fois plus large que l'écart entre les niveaux $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} .

III.2.5 Down-shifting dans les matériaux dopés TR^{3+} et co-dopés $\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$

Dans les années 1970, Hovel et al. [96] ont proposé l'utilisation du processus de down-shifting dans les Concentrateurs Solaires Luminescents (LSCs). Ces matériaux décalent l'énergie des photons UV-visible entre $300\text{-}500\text{ nm}$ vers des domaines énergétiques où le facteur d'absorption de la cellule est plus élevé. On peut ainsi améliorer le rendement de la cellule solaire par réduction des pertes d'énergie liées à la thermalisation, sans toutefois dépasser la limite de Shockley et Queisser.

Les principales caractéristiques d'un matériau idéal pour le down-shifting sont [75]:

- une bande d'absorption large, de forte intensité, notamment dans le domaine où la réponse spectrale de la cellule solaire est faible.
- une bonne transmission et une bande d'émission étroite en particulier dans la région où la réponse spectrale de la cellule est importante.
- un décalage Stokes important permet de minimiser les pertes par réabsorption.

Tableau 6: Matériaux co-dopés TR^{3+} - Yb^{3+} utilisant le mécanisme de quantum cutting, énergie de phonons $\hbar\omega$ et rendement quantique interne η^* . Pour les vitrocéramiques (VC) on donne l'énergie de phonon des nanocristaux et de la matrice (entre parenthèses).

Donneur/ accepteur	Matrice hôte	$\hbar\omega$ (cm^{-1})	Méthode de préparation	$\lambda_{\text{exc.}}$ (nm)	η^* (%)	Réf.
Pr³⁺-Yb³⁺	GdAl ₃ (BO ₃) ₄	<1400	Synthèse en phase solide	489	165	[77]
	NaYF ₄	<400	Croissance hydrothermale	443	181	[78]
	SrF ₂	400	Synthèse en phase solide	441	140	[84]
	CaF ₂	<350	Croissance cristalline	440	197	[79]
	KY ₃ F ₁₀	420	Croissance cristalline	480	191	[80]
	YF ₃	500	Croissance cristalline	490	186	[81]
	InF ₃ -SrF ₂ -BaF ₂ - ZnF ₂	500	Fusion-coulée	440	161	[82]
	Ga ₂ S ₃ -GeS ₂ -CsCl	~300	Fusion-coulée	487	150	[85]
	GeO ₂ -B ₂ O ₃ -ZnO- LaF ₃	~900	Fusion-coulée	482	184	[83]
Tm³⁺-Yb³⁺	GdAl ₃ (BO ₃) ₄	<1400	Synthèse en phase solide	475	164	[77]
	Verre GeO ₂ -B ₂ O ₃ - ZnO-LaF ₃	~900	Fusion-coulée	467	191	[83]
	VC avec nano- cristaux de LaF ₃	350 (600)	Fusion-coulée	468	162	[55]
	VC avec nano- cristaux de CaF ₂	325 (600)	Fusion-coulée	467	187	[87]
	Verre SiO ₂ -Al ₂ O ₃ - LiF-GdF ₃	~1000	Fusion-coulée	467	187	[86]
Tb³⁺-Yb³⁺	GdAl ₃ (BO ₃) ₄	<1400	Synthèse en phase solide	475	179	[77]
	YPO ₄	~1100	Synthèse en phase solide	489	188	[88]
	Verre GeO ₂ -B ₂ O ₃ - ZnO-LaF ₃	900	Fusion-coulée	483	166	[83]
	VC avec nano- cristaux HfO ₂	700 (1000)	Sol-gel	476	138	[90]
	VC avec nano- cristaux de LaF ₃	350 (600)	Fusion-coulée	484	155	[53]
	VC avec nano- cristaux de SrF ₂	400 (600)	Fusion-coulée	484	123	[89]
Ho³⁺-Yb³⁺	NaYF ₄	<400	Croissance hydrothermale	535	182	[56]
				359	155	[91]
Er³⁺-Yb³⁺	Cs ₃ Y ₂ Br ₉	175- 190	Croissance cristalline	490	195	[92]
	KPb ₂ Cl ₂	500	co-précipitation	365	-	[93]
Nd³⁺-Yb³⁺	YF ₃	500	co-précipitation	360	140	[94]

Du point de vue du mécanisme d'absorption, les ions de métal de transition sont plus intéressants que les ions de terre rare car les bandes d'absorption sont beaucoup plus larges. Par ailleurs, la force du champ cristallin peut influencer sur la position des bandes d'absorption dans le domaine visible (ion de métal 3d) alors que seules les bandes UV (transition f-d d'un ion de terre rare) peuvent être décalées.

Le **Tableau 7** donne la liste des matériaux (verre, vitrocéramique, cristal) utilisés comme couche de down-shifting dans le cas des cellules photovoltaïques en silicium. La différence de champ cristallin conduit au décalage de la bande d'absorption du Ce^{3+} de l'UV au bleu dans les matrices YAG et borate.

Tableau 7: Matériaux dopés TR^{3+} et $\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ utilisant le mécanisme de down-shifting, énergie de phonons $\hbar\omega$. Pour les vitrocéramiques (VC), on donne l'énergie de phonon des nanocristaux et de la matrice (entre parenthèses).

Ions actifs	Matrice hôte	$\hbar\omega$ (cm^{-1})	Méthode de préparation	$\lambda_{\text{exc.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{ém.}}$ (nm)	Réf.
Tm^{3+}	ZBLAN	580	Fusion-coulée	475	800	[97]
$\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$	<350	Fusion-coulée	466	950-1100	[98]
$\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$	YAG	850	Synthèse en phase solide	451	950-1100	[99]
$\text{Dy}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$	VC avec nano-cristaux de YF_3	500 (1000)	Sol-gel	387	543	[100]
$\text{Ce}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$	GdBO_3	<1400	Synthèse par combustion	486	970	[101]
$\text{Ce}^{3+}\text{-Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$				360	970	
$\text{Ce}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$	YAG	850	Synthèse en phase solide	460	1030	[102]
$\text{Ce}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$	VC avec nano-cristaux de LaF_3	350 (1000)	Sol-gel	275	542	[103]

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons commencé par un bref historique sur les verres et les vitrocéramiques. Un intérêt particulier a été porté sur la famille de matériaux qui sera étudiée dans le cadre du travail de thèse, à savoir les verres et les vitrocéramiques fluorés. Ces matériaux offrent de nombreuses applications dans le domaine de l'optique active (amplification optique, source laser,...) et de la conversion de fréquence. Par la suite, nous avons rappelé les principales propriétés spectroscopiques des ions activateurs (terre rare ou métal de transition). Les ions de terre rare sont d'excellents candidats pour effectuer des transferts d'énergie par conversion de fréquence grâce à leurs nombreux niveaux d'énergie. Nous avons également présenté plusieurs matériaux luminescents avec différents dopants sont utilisés comme convertisseur spectral (par QC ou DS) afin d'améliorer l'efficacité des cellules solaires.

REFERENCES

- [1] R. Moncorgé, Laser crystals with low phonon frequencies, *Annales de Chimie Sciences des Matériaux*, 28 (2003) 5–20.
- [2] W.H. Zachariasen, Die Struktur der Gläser, *Glastechnische Berichte-Glass*, 11 (1933) 120–123.
- [3] B.E. Warren, Summary of Work on Atomic Arrangement in Glass, *Journal of the American Ceramic Society*, 24 (1941) 256–261.
- [4] M.A. Al Choueiry, Nanoparticules de Silicium et ions Erbium pour l'amplification Optique. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2007.
- [5] C.M. Baldwin, R.M. Almeida, J.D. Mackenzie, Halide glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 43 (1981) 309–344.
- [6] K-H. Sun, T.E. Callear, Fluoride glasses, US Patent n° 2466506 (1949).
- [7] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, Verres fluorés au tétrafluorure de zirconium propriétés optiques d'un verre dopé au Nd^{3+} , *Materials Research Bulletin*, 10 (1975) 243–246.
- [8] M. Poulain, A. Soufiane, Y. Messaddeq, M.A. Aegerter, Fluoride glasses: Synthesis and properties, *Brazilian Journal of Physics*, 22 (1992) 205–217.
- [9] K. Ohsawa, T. Shibata, Preparation and characterization of $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-NaF-AlF}_3$ glass optical fibers, *Journal of Lightwave Technology*, 2 (1984) 602–606.
- [10] A. Lecoq, M. Poulain, Fluoride glasses in the $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-YF}_3\text{-AlF}_3$ quaternary system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 41 (1980) 209–217.
- [11] B. Dubois, J. Portier, J-J. Videau, Vitreous materials for infrared optics, *Journal of Optics*, 15 (1984) 351–356.
- [12] P.W. France, M.G. Drexhage, J.M. Parker, M.W. Moore, S.F. Carter, J.V. Wright, Fluoride Glass Optical Fibres, *Springer Netherlands*, (1990).
- [13] M. Poulain, Fluoride glass fibers: applications and prospects, *Proceeding SPIE*, 3416 (1998) 2–12.
- [14] J-P. Miranday, C. Jacoboni, R. De Pape, New glasses formed by fluorides of transition elements, *Revue de Chimie Minérale*, 16 (1979) 277–282.
- [15] J-P. Miranday, C. Jacoboni, R. De Pape, New transition metal fluoride glasses isolated in the $\text{PbF}_2\text{-M}_I^{\text{II}}\text{F}_2\text{-M}_I^{\text{III}}\text{F}_3$ systems, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 43 (1981) 393–401.
- [16] N. Auriault, J. Guery, A.M. Mercier, C. Jacoboni, R. De Pape, New fluoride glasses in the $\text{AF}_2\text{-MF}_2\text{-MF}_3$, *Materials Research Bulletin*, 20 (1985) 309–314.
- [17] A. Soufiane, M. Poulain, New fluorogallate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 161 (1993) 206–209.
- [18] J. Lucas, Fluoride glasses, *Journal of Materials Science*, 24 (1989) 1–13.

- [19] A. Boutarfaia, M. Poulain, Nouvelles compositions de verres fluorés à base d'indium, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 28 (2003) 95–108.
- [20] Y. Messaddeq, A. Delben, M.A. Aegerter, A. Soufiane, M. Poulain, New fluoroindate glass compositions, *Journal of Materials Research*, 8 (1993) 885–889.
- [21] M.A. Illarramendi, R. Balda, J. Fernández, Optical properties of chromium (III) in fluoride glasses, *Journal of Luminescence*, 48&49 (1991) 579–583.
- [22] J.E.C. da Silva, G.F. de Sá, P.A. Santa-Cruz, White light simulation by up-conversion in fluoride glass host, *Journal of Alloys and Compounds*, 334 (2002) 260–263.
- [23] R.M. Zakalyukin, P.P. Fedorov, Classification of fluoroaluminate glasses, *Inorganic Materials*, 39 (2003) 640–644.
- [24] F. Auzel, K.E. Lipinska-Kalita, P. Santa-Cruz, A new Er^{3+} -doped vitreous fluoride amplification medium with crystal-like cross-sections and reduced inhomogeneous line width, *Optical Materials*, 5 (1996) 75–78.
- [25] M. Mortier, A. Montéville, G. Patriarche, Devitrification of fluorozirconate glasses: from nucleation to spinodal decomposition, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 284 (2001) 85–90.
- [26] B. Dieudonné, B. Boulard, G. Alombert-Goget, A. Chiasera, Y. Gao, S. Kodjikian, M. Ferrari, up- and down-conversion in Yb^{3+} – Pr^{3+} co-doped fluoride glasses and glass ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 377 (2013) 105–109.
- [27] M. Mortier, Between glass and crystal: Glass–ceramics, a new way for optical materials, *Philosophical Magazine Part B*, 82 (2002) 745–753.
- [28] R. Lebullenger, S. Benjaballah, C. Le Deit, M. Poulain, Systematic substitutions in ZBLA and ZBLAN glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 161 (1993) 217–221.
- [29] Y. Miyajima, T. Komukai, T. Sugawa, T. Yamamoto, Rare Earth-Doped Fluoride Fiber Amplifiers and Fiber Lasers, *Optical Fiber Technology*, 1 (1994) 35–47.
- [30] J. Lucas, J-L. Adam, Rare-earth doped fluoride glass fibres, *Journal of Alloys and Compounds*, 180 (1992) 27–35.
- [31] K-H. Sun, Fundamental Condition of Glass Formation, *Journal of the American Ceramic Society*, 30 (1947) 277–281.
- [32] A.J. Brad, R. Parsons, J. Jordan, Standard potentials in aqueous solution, *Library of Congress Cataloging in Publication Data*, (1985).
- [33] V. Ranganathan, L.C. Klein, Sol–gel synthesis of erbium-doped yttrium silicate glass–ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 3567–3571.
- [34] C.F. Rapp, J. Chrysochoos, Neodymium-doped glass-ceramic laser material, *Journal of Materials Science*, 7 (1972) 1090–1092.
- [35] G. Müller, N. Neuroth, Glass ceramic-a new laser host material, *Journal of Applied Physics*, 44 (1973) 2315–2318.

- [36] F. Auzel, D. Pecile, D. Morin, Rare Earth Doped Vitroceramics: New, Efficient, Blue and Green Emitting Materials for Infrared Up-Conversion, *Journal of the Electrochemical Society*, 122 (1975) 101–107.
- [37] Y. Wang, J. Ohwaki, New transparent vitroceramics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion, *Applied Physics Letters*, 63 (1993) 3268–3270.
- [38] M.J. Dejneka, Transparent Oxyfluoride Glass Ceramics, *MRS Bulletin*, 23 (1998) 57–62.
- [39] J. Qiu, A. Makishima, Frequency up-conversion luminescence in Yb^{3+} – Ho^{3+} co-doped $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$ nano-crystals precipitated transparent oxyfluoride glass-ceramics, *Science and Technology of Advanced Materials*, 5 (2004) 313–317.
- [40] C.S. Ray, D.E. Day, Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations, *Thermochimica Acta*, 280–281 (1996) 163–174.
- [41] J.W. Cahn, R.J. Charles, Initial stages of phase separation in glasses, *Physics and Chemistry of Glasses*, 6 (1965) 181–184.
- [42] M. Mortier, A. Montéville, G. Patriarche, G. Mazé, F. Auzel, New progresses in transparent rare-earth doped glass-ceramics, *Optical Materials*, 16 (2001) 255–267.
- [43] D.R. Uhlmann, A.G. Kolbeck, Phase separation and the revolution in concepts of glass structure, *Physics and Chemistry of Glasses*, 17 (1976) 146–158.
- [44] E. Bernardo, G. Scarinci, S. Hreglich, Foam glass as a way of recycling glasses from cathode ray tubes, *Glass Science and Technology*, 78 (2005) 7–11.
- [45] W.D. Kingery, M. Berg, Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion, *Journal of Applied Physics*, 26 (1955) 1205–1212.
- [46] W. Höland, V. Rheinberger, E. Apel, C. Van't Hoen, Principles and phenomena of bioengineering with glass-ceramics for dental restoration, *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 1521–1526.
- [47] B.N. Samson, P.A. Tick, N.F. Borrelli, Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier, *Optics Letters*, 26 (2001) 145–147.
- [48] S. Berneschi, S. Soria, G.C. Righini, G. Alombert-Goget, A. Chiappini, A. Chiasera, Y. Jestin, M. Ferrari, S. Guddala, E. Moser, S.N.B. Bhaktha, B. Boulard, C. Duverger Arfuso, S. Turrell, Rare-earth-activated glass–ceramic waveguides, *Optical Materials*, 32 (2010) 1644–1647.
- [49] V.N. Sigaev, P. Pernice, A. Aronne, O.V. Akimova, S.Y. Stefanovich, A. Scaglione, KTiOPO_4 precipitation from potassium titanium phosphate glasses, producing second harmonic generation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 292 (2001) 59–69.
- [50] A.M. Malyarevich, I.A. Denisov, Y.V. Volk, K.V. Yumashev, O.S. Dymshits, A.A. Zhilin, Nanosized glass-ceramics doped with transition metal ions: nonlinear spectroscopy and possible laser applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 341 (2002) 247–250.
- [51] G.H. Beall, L.R. Pinckney, Nanophase Glass-Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1999) 5–16.

- [52] A. Sakamoto, S. Yamamoto, Glass–Ceramics: Engineering Principles and Applications, *International Journal of Applied Glass Science*, 1 (2010) 237–247.
- [53] S. Ye, B. Zhu, J. Chen, J. Luo, J.R. Qiu, Infrared quantum cutting in $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ codoped transparent glass ceramics containing CaF_2 nanocrystals, *Applied Physics Letters*, 92 (2008) 141112–141112–3.
- [54] M. Mortier, A. Bensalah, G. Dantelle, G. Patriarche, D. Vivien, Rare-earth doped oxyfluoride glass-ceramics and fluoride ceramics: Synthesis and optical properties, *Optical Materials*, 29 (2007) 1263–1270.
- [55] S. Ye, B. Zhu, J. Luo, J. Chen, G. Lakshminarayana, J. Qiu, Enhanced cooperative quantum cutting in $\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ codoped glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals, *Optics Express*, 16 (2008) 8989–8994.
- [56] D.C. Yu, X.Y. Huang, S. Ye, Q.Y. Zhang, Efficient first-order resonant near-infrared quantum cutting in $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 9919–9923.
- [57] R.T. Shannon, C.T. Prewitt, Revised values of effective crystal radii, *Acta Crystallographica*, B26 (1970) 1046–1048.
- [58] H.N. Russell, F.A. Saunders, News regularities in the spectra of the alkaline earth, *The Astrophysical Journal*, 61 (1925) 38–61.
- [59] G. Alombert-Goget, Spectroscopies et modélisation de verres de silice dopés d'ions de terre rare - influence du co-dopage. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2007.
- [60] C.B. Layne, M.J. Weber, Multiphonon relaxation of rare-earth ions in beryllium-fluoride glass, *Physical Review B*, 16 (1977) 3259–3261.
- [61] J.M.F. Van Dijk, M.F.H. Schuurmans, On the nonradiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for 4f–4f transitions in rare-earth ions, *The Journal of Chemical Physics*, 78 (1983) 5317–5323.
- [62] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *Journal of Applied Physics*, 32 (1961) 510–519.
- [63] B.S. Richards, Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (2006) 2329–2337.
- [64] W.G.J.H.M. van Sark, A. Meijerink, R.E.I. Schropp, Solar spectrum conversion for photovoltaics using nanoparticles, *INTECH Open Access Publisher*, (2012).
- [65] N.S. Lewis, D.G. Nocera, Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103 (2006) 15729–15735.
- [66] E. Klampaftis, D. Ross, K.R. McIntosh, B.S. Richards, Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009) 1182–1194.
- [67] D. Diestler, F. Fong, K. Freed, R. Kopelman, J. Wright, Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases, *Springer Berlin Heidelberg*, (1976).

- [68] T. Förster, Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, *Annalen der Physik*, 437 (1948) 55–75.
- [69] D.L. Dexter, A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, *The Journal of Chemical Physics*, 21 (1953) 836–850.
- [70] M. Inokuti, F. Hirayama, Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence, *The Journal of Chemical Physics*, 43 (1965) 1978–1989.
- [71] M. Yokota, O. Tanimoto, Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance, *Journal of the Physical Society of Japan*, 22 (1967) 779–784.
- [72] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, Recent progress in quantum cutting phosphors, *Progress in Materials Science*, 55 (2010) 353–427.
- [73] D.L. Dexter, Possibility of Luminescent Quantum Yields Greater than Unity, *Physical Review*, 108 (1957) 630–633.
- [74] W.W. Piper, J.A. DeLuca, F.S. Ham, Cascade fluorescent decay in Pr^{3+} -doped fluorides: Achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light, *Journal of Luminescence*, 8 (1974) 344–348.
- [75] X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters, *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 173–201.
- [76] T. Trupke, M.A. Green, P. Würfel, Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons, *Journal of Applied Physics*, 92 (2002) 1668–1674.
- [77] Q.Y. Zhang, G.F. Yang, Z.H. Jiang, Cooperative down-conversion in $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{:RE}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (RE = Pr, Tb, and Tm), *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 051903–051903.
- [78] X.P. Chen, X.Y. Huang, Q.Y. Zhang, Concentration-dependent near-infrared quantum cutting in $\text{NaYF}_4\text{:Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphor, *Journal of Applied Physics*, 106 (2009) 063518–063522.
- [79] D. Serrano, A. Braud, J-L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, Highly efficient energy transfer in $\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ codoped CaF_2 for luminescent solar converters, *Journal of the Optical Society of America B*, 28 (2011) 1760–1765.
- [80] D. Serrano, A. Braud, J-L. Doualan, P. Camy, A. Benayad, V. Ménard, R. Moncorgé, Ytterbium sensitization in $\text{KY}_3\text{F}_{10}\text{:Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ for silicon solar cells efficiency enhancement, *Optical Materials*, 33 (2011) 1028–1031.
- [81] L. Aarts, B.M. Van Der Ende, M.F. Reid, A. Meijerink, Down-conversion for Solar Cells in $\text{YF}_3\text{:Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, *Spectroscopy Letters*, 43 (2010) 373–381.
- [82] L.J. Borrero-González, G. Galleani, D. Manzani, L.A.O. Nunes, S.J.L. Ribeiro, Visible to infrared energy conversion in $\text{Pr}^{3+}\text{--Yb}^{3+}$ co-doped fluorindate glasses, *Optical Materials*, 35 (2013) 2085–2089.
- [83] G. Lakshminarayana, J. Qiu, Near-infrared quantum cutting in $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (RE = Pr, Tb, and Tm): $\text{GeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--ZnO--LaF}_3$ glasses via down-conversion, *Journal of Alloys and Compounds*, 481 (2009) 582–589.

- [84] B.M. Van Der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, Lanthanide ions as spectral converters for solar cells, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (2009) 11081-11095.
- [85] B. Fan, Verres et céramiques luminescents pour améliorer le rendement des cellules solaires PV. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2012.
- [86] G. Lakshminarayana, H. Yang, S. Ye, Y. Liu, J. Qiu, Co-operative down-conversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+} : \text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--LiF--GdF}_3$ glasses, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41 (2008) 175111-175117.
- [87] D.C. Yu, J.P. Zhang, Q.J. Chen, W.J. Zhang, Z.M. Yang, Q.Y. Zhang, Three-photon near-infrared quantum cutting in Tm^{3+} -doped transparent oxyfluoride glass ceramics, *Applied Physics Letters*, 101 (2012) 171108-171112.
- [88] P. Vergeer, T.J.H. Vlugt, M.H.F. Kox, M.I. Den Hertog, J.P.J.M. Van Der Eerden, A. Meijerink, Quantum cutting by cooperative energy transfer in $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$, *Physical Review B*, 71 (2005) 014119-014130.
- [89] S. Ye, Y. Katayama, S. Tanabe, Down-conversion luminescence of $\text{Tb}^{3+}\text{--Yb}^{3+}$ codoped SrF_2 precipitated glass ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (2011) 2268–2271.
- [90] G. Alombert-Goget, C. Armellini, S. Berneschi, A. Chiappini, A. Chiasera, M. Ferrari, S. Guddala, E. Moser, S. Pelli, D.N. Rao, G.C. Righini, $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-activated Silica-Hafnia glass ceramic waveguides, *Optical Materials*, 33 (2010) 227–230.
- [91] K. Deng, T. Gong, L. Hu, X. Wei, Y. Chen, M. Yin, Efficient near-infrared quantum cutting in $\text{NaYF}_4 : \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ for solar photovoltaics, *Optics Express*, 19 (2011) 1749–1754.
- [92] J.J. Eilers, D. Biner, J.T.V. Wijngaarden, K. Krämer, H.-U. Güdel, A. Meijerink, Efficient visible to infrared quantum cutting through down-conversion with the $\text{Er}^{3+}\text{--Yb}^{3+}$ couple in $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{Br}_9$, *Applied Physics Letters*, 96 (2010) 151106-151109.
- [93] L. Aarts, S. Jaqx, B.M. Van Der Ende, A. Meijerink, Down-conversion for the $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ couple in KPb_2Cl_5 —A low-phonon frequency host, *Journal of Luminescence*, 131 (2011) 608–613.
- [94] J.-M. Meijer, L. Aarts, B.M. Van Der Ende, T.J.H. Vlugt, A. Meijerink, Down-conversion for solar cells in $\text{YF}_3:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, *Physical Review B*, 81 (2010) 035107-035116.
- [95] Y. Liu, D. Tu, H. Zhu, X. Chen, Lanthanide-doped luminescent nanoprobe: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications, *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 6924–6958.
- [96] H.J. Hovel, R.T. Hodgson, J.M. Woodall, The effect of fluorescent wavelength shifting on solar cell spectral response, *Solar Energy Materials*, 2 (1979) 19–29.
- [97] E.W.J.L. Oomen, Up-conversion of red light into blue light in thulium doped fluorozirconate glasses, *Journal of Luminescence*, 50 (1992) 317–332.
- [98] H. Fu, S. Cui, Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, X. Zhang, Broadband down-shifting luminescence of $\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fluorosilicate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358 (2012) 1217–1220.
- [99] S. Ye, J. Zhou, S. Wang, R. Hu, D. Wang, J. Qiu, Broadband down-shifting luminescence in $\text{Cr}^{3+}\text{--Yb}^{3+}$ codoped garnet for efficient photovoltaic generation, *Optics Express*, 21 (2013) 4167–4173.

- [100] A. Santana-Alonso, A.C. Yanes, J. Méndez-Ramos, J. del-Castillo, V.D. Rodríguez, Down-shifting by energy transfer in Dy^{3+} – Tb^{3+} co-doped YF_3 -based sol–gel nano-glass-ceramics for photovoltaic applications, *Optical Materials*, 33 (2011) 587–591.
- [101] X.Y. Huang, D.C. Yu, Q.Y. Zhang, Enhanced near-infrared quantum cutting in $\text{GdBO}_3\text{:Tb}^{3+}$, Yb^{3+} phosphors by Ce^{3+} codoping, *Journal of Applied Physics*, 106 (2009) 112521-112527.
- [102] J. Ueda, S. Tanabe, Visible to near infrared conversion in Ce^{3+} – Yb^{3+} Co-doped YAG ceramics, *Journal of Applied Physics*, 106 (2009) 043101-043105.
- [103] J.J. Velázquez, V.D. Rodríguez, A.C. Yanes, J. Del-Castillo, J. Méndez-Ramos, Down-shifting in Ce^{3+} – Tb^{3+} co-doped SiO_2 – LaF_3 nano-glass–ceramics for photon conversion in solar cells, *Optical Materials*, 34 (2012) 1994–1997.

CHAPITRE II
SYNTHESE ET PROPRIETES DES MATERIAUX
FLUORES

I. Méthode d'élaboration

La matrice vitreuse est obtenue par la technique de fusion-coulée. Cette méthode peu coûteuse donne généralement des échantillons de taille acceptable avec une répartition homogène de l'espèce active. En fondant, les différents constituants du verre (oxydes, halogénures...) forment un liquide dont la viscosité est élevée. En abaissant la température lentement, ces derniers se solidifient de nouveau pour former un matériau cristallisé. Pour un refroidissement rapide (trempe), l'état liquide est conservé en dessous du point de fusion (surfusion), la viscosité du liquide croît fortement vers un figeage progressif du liquide jusqu'à la solidification [1].

Le passage de l'état liquide surfondu à l'état vitreux se caractérise par une température appelée température de transition vitreuse et notée T_g , qui se caractérise par une discontinuité du coefficient de dilatation – transition du second ordre – (**Figure 1**).

Figure 1: Variation du volume spécifique en fonction de la température.

Dans le cas habituel, il y a une cristallisation à la température de fusion T_f , avec une diminution brusque du volume – transition du premier ordre –. S'il ne se produit pas de cristallisation, le volume poursuit sa décroissance en suivant la courbe du liquide surfondu.

La trempe doit être réalisée à une vitesse supérieure à la vitesse critique de refroidissement v_c , de l'ordre de 0,001K/s pour la silice, et proche de 1K/s pour le verre fluoré ZBLAN.

Il est important de noter que la synthèse et le recuit des verres d'oxydes peuvent être réalisés à l'air car ces derniers ne craignent pas le dioxygène de l'air. Par contre, la synthèse des verres fluorés nécessite une atmosphère contrôlée. Les verres fluorés sont donc plus difficiles à préparer et donc plus coûteux.

II. Les verres fluorés

II.1 Les verres ZBLA, ZLAG et ZLAG-xB non dopés

Les verres non dopés ZBLA, ZLAG et ZLAG-xB ont été synthétisés dans le but de les utiliser comme références pour les mesures optiques. Leurs compositions ainsi que celles d'autres verres fluorés sont rassemblées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1: Composition chimique des différents verres fluorés.

Verre	Composition (mol %)
ZBLA	57 ZrF ₄ 34 BaF ₂ 5 LaF ₃ 4 AlF ₃
ZLAG	70,2 ZrF ₄ 23,4LaF ₃ 0,6AlF ₃ 5,8 GaF ₃
ZBLAN	53 ZrF ₄ 20 BaF ₂ 4 LaF ₃ 3 AlF ₃ 20 NaF
BIZYT	30 BaF ₂ 30 InF ₃ 20 ZnF ₂ 10 YF ₃ 10 ThF ₄
PZG	36 PbF ₂ 24 ZnF ₂ 35 GaF ₃ 5YF ₃ 2AlF ₃

Le verre ZBLA est connu comme un verre très stable thermiquement et donc relativement facile à couler en comparaison du verre ZLAG. Cette différence est principalement due à l'absence de modificateur BaF₂. Le verre ZLAG a pour principal avantage de donner des vitrocéramiques transparentes par un mécanisme de décomposition spinodale (voir **chapitre I-§ I.2.3.1**) ; il recristallise en formant une phase qui contient des ions de terre rare, ce qui est indispensable pour les applications en luminescence. En comparaison du verre ZBLA, sa température de fusion est plus élevée (> 700°C contre 548°C pour le verre ZBLA), ce qui nécessite une rapidité de coulée après la sortie du four. Pour cette raison, nous avons essayé de combiner les caractéristiques de ces deux verres tout en gardant la capacité d'obtenir une vitrocéramique transparente ; ces verres correspondent aux mélanges (100-x) ZLAG – x ZBLA (en % mol), et sont notés ZLAG-xB.

II.1.1 Conditions de synthèse

Toutes les étapes de préparation (pesée, fusion, coulée) s'effectuent en boîte à gants sèche sous atmosphère inerte (argon) afin d'éviter l'hydrolyse des fluorures. Les fluorures de départ sont fournis par une filiale de la société ASTRON et ont une pureté de 99,9 %. La vérification de la qualité des fluorures se fait au Département des Oxydes et Fluorures par diffraction des rayons X pour détecter des traces éventuelles d'oxydes, oxy-fluorures ou d'hydrates. Les fluorures sont ensuite stockés en boîte à gants.

Pour le verre ZLAG, nous avons conservé les conditions de synthèse optimisées par B. Dieudonné pendant sa thèse [2]. Les différents fluorures de départ sont broyés dans un mortier puis mélangés intimement en proportions stœchiométriques afin de préparer un mélange d'environ 5 g. Le creuset en platine contenant ce mélange est porté à une température suffisamment élevée (850°C pendant 15 min pour le verre ZBLA - 875°C pendant 15 min suivi d'une montée rapide à 900°C pendant 5 min pour le verre ZLAG). Le creuset est couvert afin d'éviter les pertes de ZrF_4 dont la température de sublimation est de 900°C. Le but de l'étape de fusion est d'obtenir un liquide homogène que l'on coule rapidement dans un moule en laiton préchauffé, à 200° C pour le verre ZBLA et à 250°C pour le verre ZLAG (**Figure 2**).

Lors de la préparation des verres de fluorozirconate, on trouve parfois des résidus noirs dans le creuset de fusion ou dans le verre. Afin de remédier à ce problème qui est dû à la réduction de Zr^{4+} en Zr^{3+} , deux solutions peuvent être envisagées : soit on ajoute de petites quantités d'oxygène dans la boîte à gants (BAG), soit on augmente le temps de fusion, de 15 à 30 min pour les verres ZBLA. Une autre solution est d'ajouter une petite quantité de InF_3 au mélange qui suffit à oxyder Zr^{3+} suivant la réaction : $2Zr^{3+} + In^{3+} \rightarrow 2Zr^{4+} + In^+$ [3].

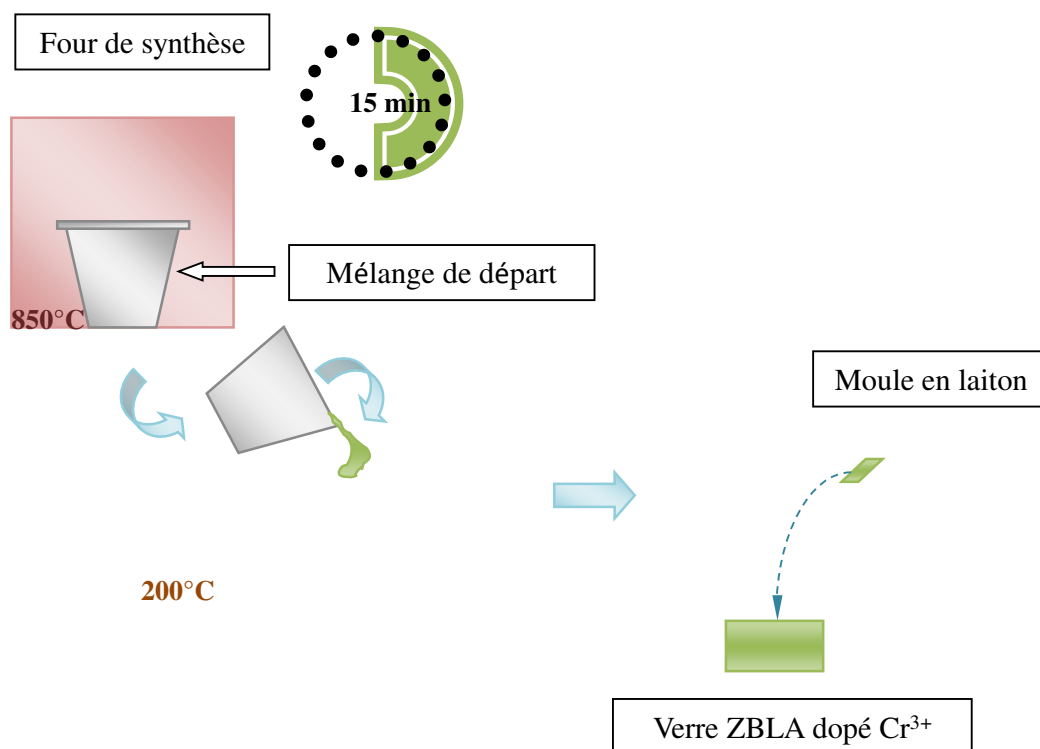


Figure 2: Méthode de synthèse d'un verre fluoré.

II.1.2 Propriétés thermiques

II.1.2.1 Températures caractéristiques et stabilité thermique

Pour déterminer les températures caractéristiques d'un verre, on fait appel à l'analyse thermique différentielle (ATD) ou à l'analyse calorimétrique différentielle (DSC). En ATD, on mesure la différence de température entre l'échantillon à analyser et une référence inerte, soumis au même régime de chauffage. En DSC, on mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé entre l'échantillon et la référence en fonction de la température ou du temps. L'analyse permet de déterminer d'une part, les températures de transition vitreuse (T_g), de début de cristallisation (T_x), du maximum du pic de cristallisation (T_p), la température de fusion (T_f) et d'autre part la variation de capacité calorifique entre le verre et le liquide surfondu (ΔC_p) ainsi que les enthalpies de fusion et de cristallisation (**Figure 3**).

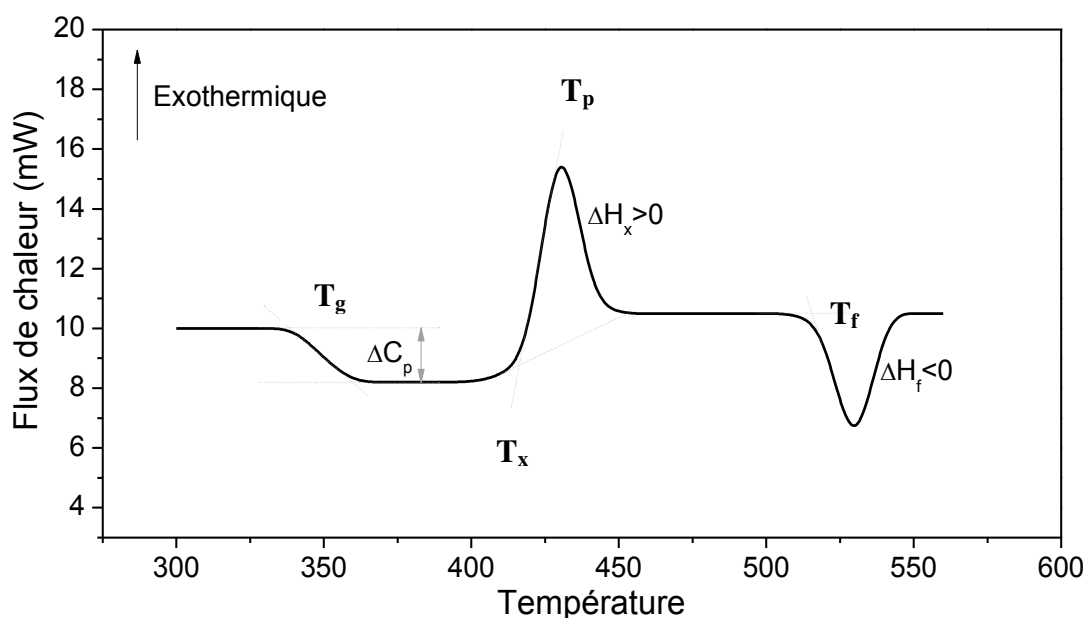


Figure 3: Courbe d'analyse thermique DSC classique d'un verre.

La stabilité du verre peut être évaluée en faisant la différence entre la température de début de cristallisation et la température de transition vitreuse.

- $\Delta T = T_x - T_g$

Plus ΔT est important plus le verre est stable. On peut aussi évaluer la stabilité d'un verre à l'aide de deux autres facteurs de stabilité :

- Facteur de Saad et Poulain [4] : $S = \frac{(T_p - T_x) \times (T_x - T_g)}{T_g}$ (avec T en °C)

Ce critère tient compte de la forme du pic de cristallisation. Plus le pic de cristallisation est large (écart ($T_p - T_x$) grand), plus le verre sera stable vis-à-vis la cristallisation.

- Facteur de Hrubby [5] :
$$H_r = \frac{(T_x - T_g)}{(T_f - T_x)}$$

Plus H_r est élevé, plus le verre est stable face à la cristallisation.

L'analyse thermique est effectuée à l'aide d'un appareil SETARAM DSC 92 sur un éclat de verre d'environ 20 mg. On préfère travailler sur un éclat plutôt que sur de la poudre de verre afin d'éviter des cristallisations de surface. Le balayage se fait sous azote pour empêcher l'hydrolyse des fluorures. L'ensemble est chauffé à la vitesse de 10°C/min, de l'ambiante à 550°C puis refroidi à une vitesse de 30°C/min. La température maximale de la DSC étant de 550°C, la température de fusion ne peut pas être mesurée. Le facteur de Hrubby n'est donc pas pris en compte dans cette étude. Une analyse complémentaire par ATD (TA STD Q600) permet d'aller plus haut en température, mais sans atteindre la fusion.

Le **Tableau 2** rassemble les données thermiques des verres ZBLA, ZLAG et ZLAG-10B. Le verre ZLAG est beaucoup moins stable que le ZBLA. Les températures caractéristiques ainsi que la stabilité thermique du verre ZLAG-10B sont intermédiaires entre ceux des verres ZLAG et ZBLA. La **Figure 4** montre les courbes DSC de ces verres.

Tableau 2: Données thermiques des verres ZBLA, ZLAG et ZLAG-xB.

verre	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	ΔH° _x (J/g)
ZLAG	404	473	480	69	1,2	-17,1
ZLAG-10B	375	443	454	68	2,0	-23,7
ZBLA	317	392	402	76	2,4	-39,3

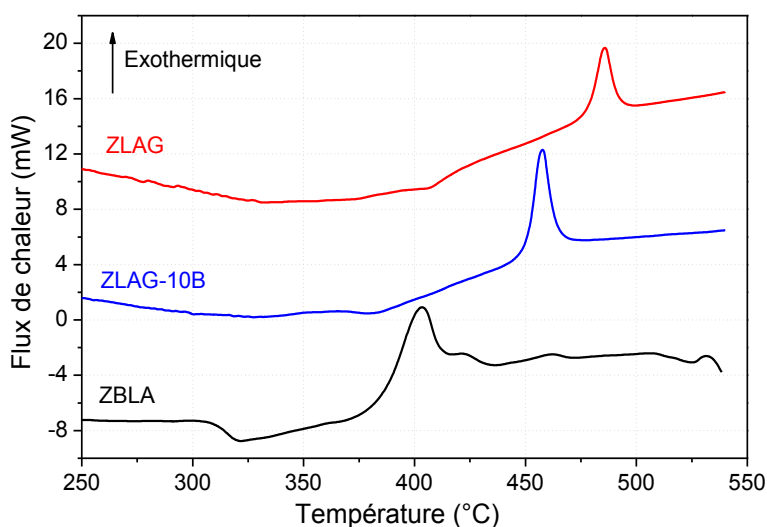


Figure 4: DSC des verres ZLAG, ZLAG-10B et ZBLA.

II.1.2.2 Energie d'activation de cristallisation des verres

L'énergie d'activation liée à la cristallisation apparente d'un verre peut être déterminée par les méthodes non-isothermes de CHEN [6] et OZAWA [7] ; elle peuvent s'appliquer s'il y a un pic unique de cristallisation, ce qui est le cas pour nos verres. Ces méthodes sont basées sur l'étude de l'évolution de la position du maximum du pic de cristallisation T_p en fonction de différentes vitesses de chauffe α (de 2 à 10°C/min).

- Méthode de CHEN
$$\left[\frac{d(\ln \frac{T_p^2}{\alpha})}{d(\frac{1}{T_p})} \right] = \frac{E_a}{R}$$
- Méthode d'OZAWA
$$\left[\frac{d(\ln \alpha)}{d(\frac{1}{T_p})} \right] = -\frac{E_a}{R}$$

avec E_a l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits ($= 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

La **Figure 5** présente le traitement des données thermiques obtenues pour les verres ZLAG et ZLAG-10B. Les valeurs de l'énergie d'activation E_a obtenues passent de 495 ± 7 kJ/mol pour le verre ZLAG à 345 ± 7 kJ/mol pour le verre ZLAG-10B (qui contient 3,4 mol% de BaF_2). On retrouve donc bien l'effet stabilisant de BaF_2 . Cependant, le verre ZLAG-10B est toujours beaucoup moins stable que les verres ZBLA ou ZBLAN (197 kJ/mol) [8].

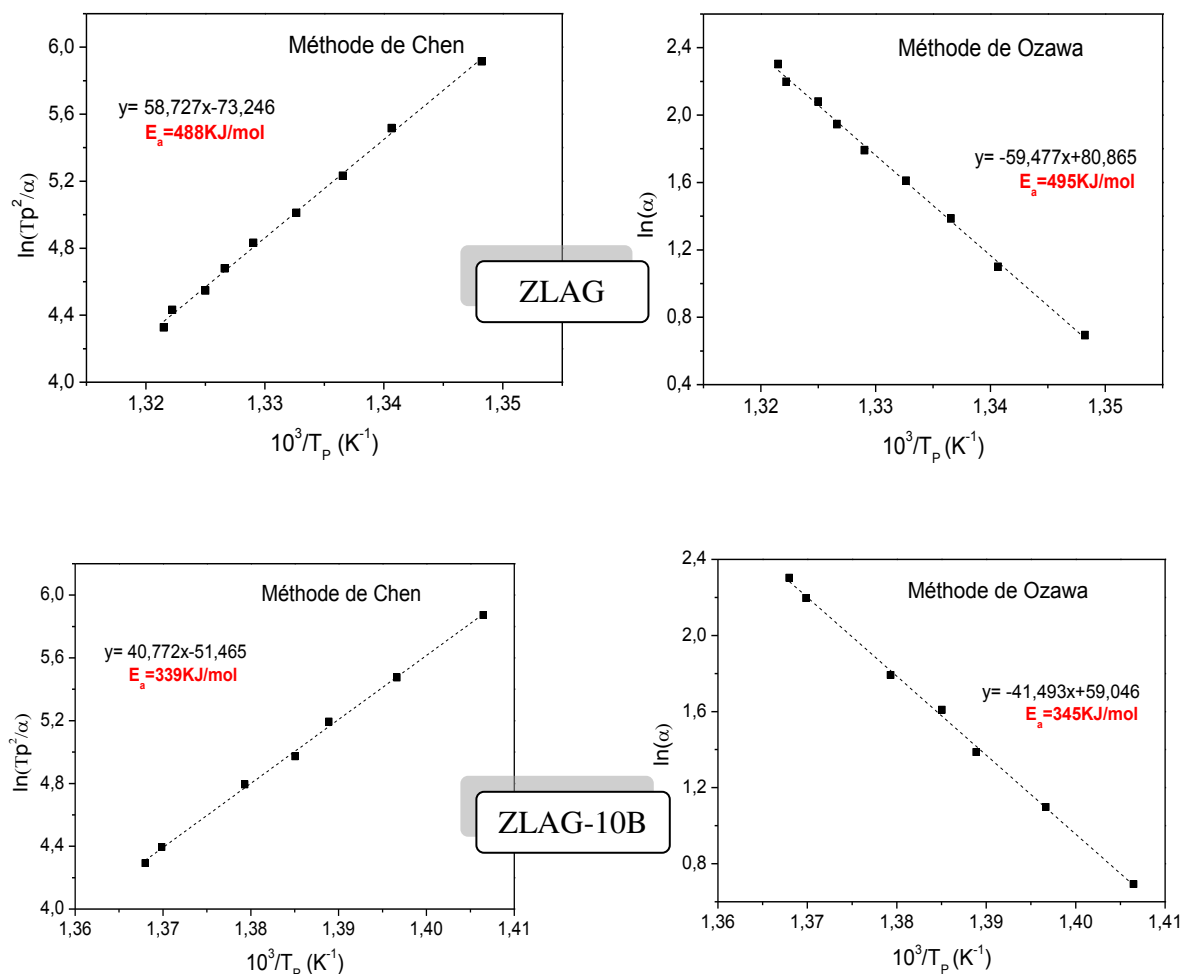


Figure 5: Détermination de l'énergie d'activation des verres ZLAG et ZLAG-10B selon la méthode de CHEN et OZAWA.

II.1.3 Propriétés optiques

II.1.3.1 Polissage des verres

L'étape de polissage est indispensable pour les mesures d'indice de réfraction et spectroscopiques. Les échantillons de verres sont polis mécaniquement afin de régulariser la surface de l'échantillon et d'obtenir des faces parallèles. On utilise un solvant non aqueux comme lubrifiant pour éliminer les résidus de polissage sans attaquer le verre.

Le polissage se fait en 2 étapes :

- pré-polissage : utilise des disques abrasifs en carbure de silicium SiC 320, 800 et 1200 contenant des grains de tailles moyennes 40 μm , 20-23 μm et 12,5-17 μm ;
- polissage : utilise des bombes diamantées (aérosol contenant des particules de diamant de taille 6 μm).

II.1.3.2 Indices de réfraction

La mesure de l'indice de réfraction est effectuée à l'aide d'un appareil METRICON dans le visible à 633 nm et dans l'infra-rouge à 1304 et 1540 nm. Le but est d'obtenir la courbe de dispersion de chaque verre. L'appareil mesure l'angle limite θ_c entre la réfraction et la réflexion de la lumière à l'interface d'un prisme d'indice de réfraction n_p et de l'échantillon, couplés optiquement à l'aide d'un piston (**Figure 6**).

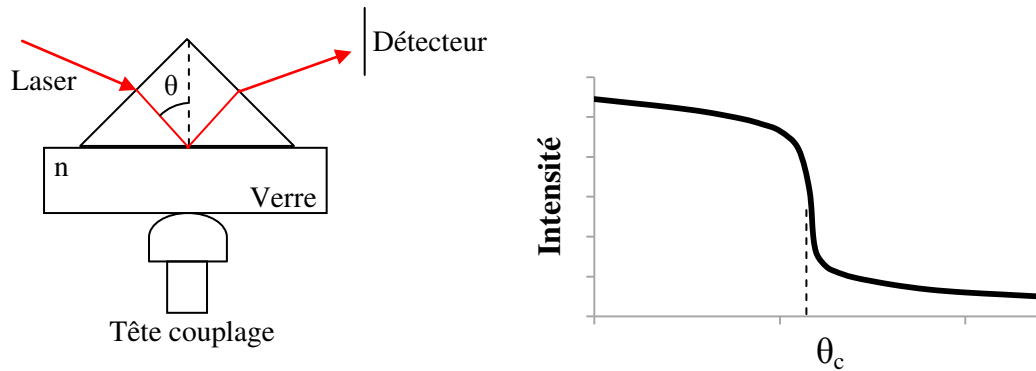


Figure 6: Mesure d'indice de réfraction par la technique du couplage par prisme.

La loi de Cauchy de dispersion est une relation empirique donnant la variation de l'indice de réfraction n avec la longueur d'onde λ pour un milieu transparent:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (\text{Equation II.1})$$

Pour des longueurs d'onde comprises entre 0,1 μm et 5 μm , on peut utiliser la loi de Cauchy sous sa forme simplifiée en négligeant le paramètre C .

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (\text{Equation II.2})$$

La **Figure 7** présente les courbes de dispersion des verres ZBLA et ZLAG-xB. Les verres ZLAG-xB ont globalement un indice de réfraction inférieur à celui du verre ZBLA, lié principalement à la différence de densité (4,24 pour le verre ZLAG et 4,60 pour le verre ZBLA). L'ajout du modificateur BaF_2 au verre ZLAG ($x = 5$ et 10 mol%) fait diminuer l'indice de réfraction.

Les coefficients de modélisation de la loi de Cauchy des verres sont :

- $A = 1,5038$ et $B = 4960 \text{ nm}^2$ pour ZBLA
- $A = 1,5011$ et $B = 4778 \text{ nm}^2$ pour ZLAG.

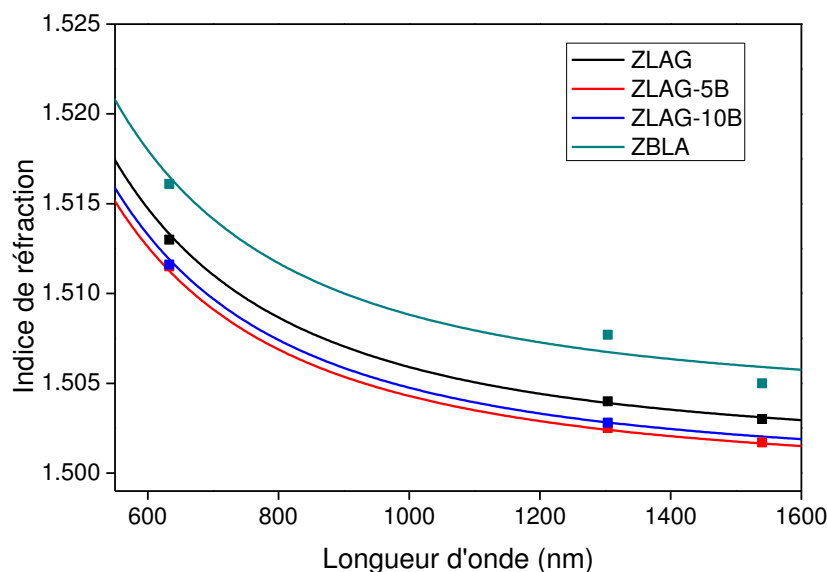


Figure 7: Courbes de dispersion des verres ZBLA et ZLAG- x B ($x = 0, 5$ et 10 mol%).

Nous avons étudié l'effet de la substitution/ajout de YbF_3 sur les indices de réfraction des verres. Sur la **Figure 8**, nous remarquons que l'indice de réfraction du verre ZBLA diminue de façon continue tant que l'on substitue LaF_3 par YbF_3 (jusqu'à $x = 4,5$ mol% en YbF_3) puis augmente faiblement jusqu'à $x = 10$ %. Pour le verre ZLAG, l'indice de réfraction diminue également lors de la substitution, passant de 1,5126 (sans YbF_3) à 1,5084 (pour un dopage de 5 mol% YbF_3). La diminution est en accord avec les indices de réfraction de LaF_3 et YbF_3 (respectivement 1,5346 et 1,5238 à 633nm, calculés d'après [9]).

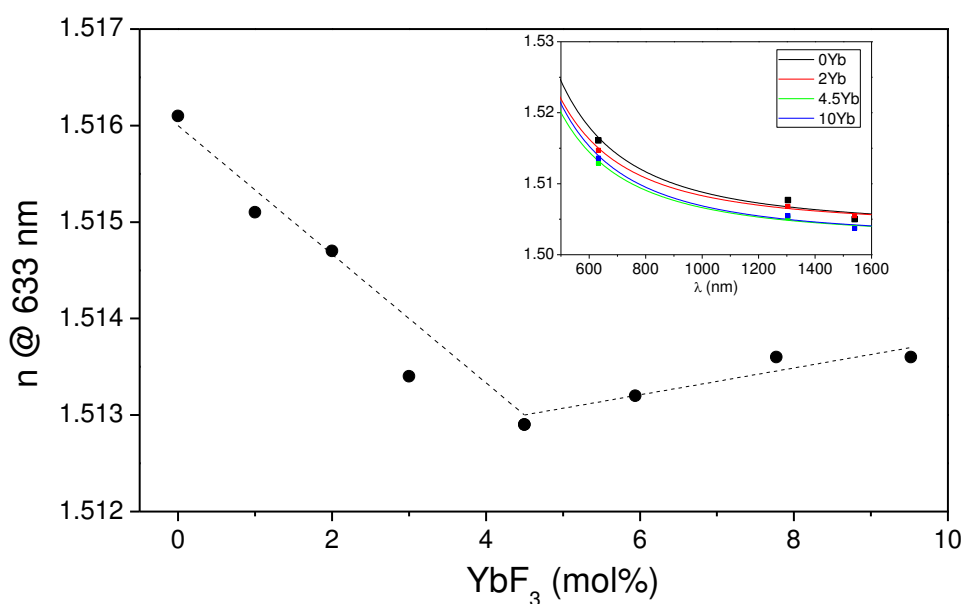


Figure 8: Variation de l'indice de réfraction des verres ZBLA: $0,5\text{Pr}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$.
(Courbes de dispersion en encadré).

Pour l'étude de conversion de fréquence, nous avons choisi des verres mono-dopés Tm^{3+} , ou co-dopés $\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ et $(\text{TR}^{3+}\text{-Yb}^{3+})$ avec $\text{TR} = \text{Tm}$ et Pr . D'autres dopants ont été choisis comme:

- ✓ Cr^{3+} : pour l'étude en champ cristallin (paramètres de Racah, structures additionnelles d'interférence dans les spectres d'absorption) ;
- ✓ Eu^{3+} : pour l'étude des sites occupés par les ions de terre rare, cet ion étant la sonde la plus sensible pour étudier la symétrie ;
- ✓ Pr^{3+} : pour les calculs des paramètres de Judd-Ofelt.

II.2 Les verres mono-dopés

II.2.1 Les verres ZLAG dopés Cr^{3+}

Des verres ZLAG dopés Cr^{3+} ont été tout d'abord synthétisés afin d'optimiser la concentration pour la conversion de fréquence dans le cas des co-dopages $\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ et de les comparer à d'autres verres fluorés tels que ZBLA, PZG et BIZYT (**Tableau 1**) [10,11].

Le dopage varie de 0,1 à 1 mol% et se fait par substitution sur le gallium, les rayons de Ga^{3+} et Cr^{3+} étant proches (respectivement 0,620 et 0,615 Å en coordinence octaédrique). Tous les verres présentés sont caractérisés par diffraction des rayons X et par DSC. Les données thermiques sont présentées dans le **Tableau 3**. Une augmentation des critères de stabilité ΔT et S et le déplacement du pic de cristallisation vers des températures plus élevées est observée pour $x = 1$ mol %.

La coloration verte donnée par Cr^{3+} dans les verres ZLAG est différente de celle des autres verres ZBLA et PZG dopés Cr^{3+} (**Figure 9**); on soupçonne la présence du chrome à d'autres degrés d'oxydation (Cr^{+IV} , Cr^{+V} , Cr^{+VI}) [12]. Comme on l'a vu précédemment, les verres coulés en boîte à gants sont préparés en présence d'une atmosphère faiblement oxydante de part l'ajout de O_2 afin d'éliminer Zr^{3+} . Dans ce cas, Cr^{3+} peut être partiellement oxydé par le dioxygène ou par les ions Zr^{4+} .



Figure 9: Photos des verres ZLAG (sans InF_3), ZBLA et PZG dopés 0,5 mol% Cr^{3+} .

Nous avons fait un test de coulée avec ajout d'une faible quantité de fluorure d'indium (0,5 mol% InF_3) comme préconisé par A. Montéville dans sa thèse [3]. Une faible différence de couleur est observée entre les deux verres coulés comme le montre la **Figure 10**. Cependant, la coloration verte est toujours moins prononcée que pour le verre PZG.

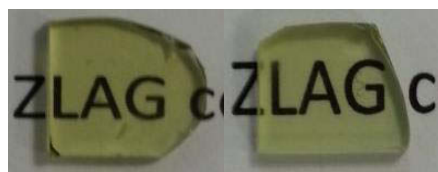


Figure 10: Photos des verres ZLAG sans InF_3 (à gauche), et avec InF_3 (à droite).

Tableau 3: Verres ZLAG mono-dopés Cr^{3+} et leurs propriétés thermiques.

x CrF_3 (mol%)	Verre ZLAG 70,2 ZrF_4 23,4 LaF_3 0,6 AlF_3 (5,8-x) GaF_3 x CrF_3						
	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	e (mm)	RX
0	404	473	480	69	1,2	1,6	amorphe
0,1	402	477	484	73	1,3	1,6	amorphe
0,5	404	481	488	77	1,3	1,6	amorphe
1	407	489	503	82	2,8	1,6	amorphe

II.2.2 Les verres ZLAG dopés Tm^{3+}

Ces verres sont intéressants pour les études de conversion de fréquence par up-conversion et down-shifting [13]. La série de verres ZLAG dopés x Tm^{3+} (x = 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2; 3 et 5 mol%) a été synthétisée par B. Dieudonné [2]; les données thermiques sont rappelées dans le **Tableau 4**. On constate que la Tg augmente avec la concentration en thulium et que la stabilité diminue aux regards des valeurs de S et ΔT .

Tableau 4: Verres ZLAG mono-dopés Tm^{3+} et leurs propriétés thermiques.

x TmF_3 (mol%)	Verre ZLAG 70,2 ZrF_4 (23,4-x) LaF_3 0,6 AlF_3 5,8 GaF_3 x Tm^{3+}						
	Tg (°C)	Tx (°C)	Tp (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	e (mm)	RX
0,25	398	480	488	82	1,6	1,1	amorphe
0,5	407	477	485	70	1,4	1,1	amorphe
0,75	406	480	487	74	1,3	1,1	amorphe
1	400	465	472	65	1,2	1,1	amorphe
2	403	472	479	69	1,2	1,1	amorphe
3	407	481	486	74	0,9	1,1	amorphe
5	410	476	482	66	1	1,1	amorphe

II.2.3 Les verres ZLAG-xB dopés Eu^{3+}

Les verres ZLAG-xB ($x = 0; 5$ et 10 mol%) dopés Eu^{3+} sont préparés avec une concentration en Eu^{3+} égale à 1 mol%. Le choix de ce dopage fait suite aux travaux de thèse de M. El Jouad [14]. Le but est d'obtenir une vitrocéramique transparente contenant une phase cristalline unique avec un taux de cristallisation élevé. Les propriétés thermiques des verres sont présentées dans le **Tableau 5**.

Tableau 5: Verres ZLAG-xB mono-dopés Eu^{3+} et leurs propriétés thermiques.

x (mol%)	Verre (100-x)ZLAG-xZBLA = ZLAG-xB dopé 1mol % EuF_3						
	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	e (mm)	RX
0	403	483	489	80	1,2	1,5	amorphe
5	391	466	473	75	1,3	1,5	amorphe
10	371	448	459	77	2,3	1,5	amorphe

II.3 Les verres co-dopés

II.3.1 Les verres ZLAG co-dopés Cr^{3+} - Yb^{3+}

Trois séries de verres avec différentes concentrations ont été synthétisées afin d'optimiser l'efficacité du transfert d'énergie $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$:

- série 1 : verres co-dopés $0,1\text{Cr}^{3+}$ - $y\text{Yb}^{3+}$ avec $y = 1, 2, 3, 4$ et 5 (en mol%) afin de comparer avec le verre oxyfluoré SiO_2 - Al_2O_3 - CaF_2 [15] ;
- série 2 : verres co-dopés $x\text{Cr}^{3+}$ - 1Yb^{3+} avec $x = 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ et 1 (en mol%) afin de déterminer la concentration optimale en Cr^{3+} ;
- série 3 : verres co-dopés $0,5\text{Cr}^{3+}$ - $y\text{Yb}^{3+}$ avec $y = 1, 3$ et 5 (en mol%).

Les différents verres et leurs propriétés thermiques sont présentés dans les **Tableaux 6 à 8**.

Tableau 6: Verres ZLAG co-dopés $0,1\text{Cr}^{3+}$ - $y\text{Yb}^{3+}$ et leurs propriétés thermiques (série 1).

y Yb^{3+} (mol%)	Verre ZLAG 70,2ZrF ₄ (23,4-y)LaF ₃ 0,6AlF ₃ 5,7GaF ₃ 0,1CrF ₃ yYbF ₃						
	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	e (mm)	RX
0	402	477	484	73	1,3	1,6	amorphe
1	404	477	484	73	1,3	1,6	amorphe
2	408	479	485	71	1,1	1,6	amorphe
3	408	476	484	68	1,3	1,6	amorphe
4	413	475	482	62	1,1	1,6	amorphe
5	408	476	482	68	1,0	1,6	amorphe

Tableau 7: Verres ZLAG co-dopés $x\text{Cr}^{3+}$ -1 Yb^{3+} et leurs propriétés thermiques (série 2).

$x\text{Cr}^{3+}$ (mol%)	Verre ZLAG 70,2ZrF ₄ 22,4LaF ₃ 0,6AlF ₃ (5,8-x)GaF ₃ xCrF ₃ 1YbF ₃						
	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	e (mm)	RX
0,1	404	477	484	73	1,3	1,6	amorphe
0,25	405	483	489	78	1,2	1,6	amorphe
0,5	405	484	490	79	1,2	1,6	amorphe
0,75	404	489	497	85	1,7	1,6	amorphe
1	407	485	493	78	1,5	1,6	amorphe

Tableau 8: Verres ZLAG co-dopés 0,5 Cr^{3+} -y Yb^{3+} et leurs propriétés thermiques (série 3).

y Yb^{3+} (mol%)	Verre ZLAG 70,2ZrF ₄ (23,4-y)LaF ₃ 0,6AlF ₃ 5,3GaF ₃ 0,5CrF ₃ yYbF ₃						
	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	e (mm)	RX
1	405	483	490	78	1,3	1,6	amorphe
3	398	472	482	74	1,9	1,6	amorphe
5	405	483	490	78	1,3	1,6	amorphe

De part les valeurs de ΔT et S, on peut dire que la substitution LaF₃/YbF₃ modifie peu la stabilité des verres. On note cependant une faible augmentation de la T_g pour la série 1 (verres contenant 0,1% mol de CrF₃) et une faible diminution de la stabilité thermique.

D'après les valeurs de ΔT et S pour la série 2, on constate que la substitution GaF₃/CrF₃ augmente sensiblement la stabilité du verre.

II.3.2 Les verres ZBLA co-dopés Cr^{3+} - Yb^{3+}

Dans le but de comparer les matrices ZBLA et ZLAG, nous avons considéré les séries de verres:

- série 1 : verres co-dopés $x\text{Cr}^{3+}$ -1 Yb^{3+} avec $x = 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ et 1 (en mol%) afin de déterminer la concentration optimale en Cr^{3+} ; la substitution se fait sur AlF₃.
- série 2 : verres co-dopés 0,5 Cr^{3+} -y Yb^{3+} avec $y = 1, 2, 3, 5$ et 10 (en mol%). Pour les verres jusqu'à 4 mol%, le dopage se fait par substitution sur LaF₃. Au-delà, il s'effectue par ajout de YbF₃ à la composition du verre.

Les propriétés thermiques des deux séries de verres sont présentées dans les **Tableaux 9** et **10**. Comme pour le verre ZLAG, la substitution par CrF₃ du stabilisant (AlF₃ pour ZBLA, GaF₃ pour ZLAG) augmente la stabilité thermique. Pour tous les verres étudiés, la T_g augmente avec la concentration en ytterbium et la stabilité thermique diminue.

Tableau 9: Verres ZBLA co-dopés $x \text{Cr}^{3+}$ - 1Yb^{3+} et leurs propriétés thermique (série 1).

$y \text{Cr}^{3+}$ (mol %)	Verre ZBLA 57ZrF_4 34BaF_3 4LaF_3 $(4-x)\text{AlF}_3$ $x\text{CrF}_3$ 1YbF_3						
	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	e (mm)	RX
0,1	317	392	402	76	2,4	1,6	amorphe
0,25	316	390	402	74	2,8	1,6	amorphe
0,5	319	397	412	78	3,6	1,6	amorphe
0,75	319	395	411	76	3,8	1,6	amorphe
1	318	397	412	79	3,7	1,6	amorphe

Tableau 10: Verres ZBLA co-dopés $0,5 \text{Cr}^{3+}$ - $y \text{Yb}^{3+}$ et leurs propriétés thermiques (série 2).

$y \text{Yb}^{3+}$ (mol %)	Verre ZBLA 57ZrF_4 34BaF_3 $(5-y)\text{LaF}_3$ $3,5\text{AlF}_3$ $0,5\text{CrF}_3$ $y\text{YbF}_3$						
	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	e (mm)	RX
1	319	397	412	78	3,6	1,6	amorphe
2	320	395	406	75	2,6	1,6	amorphe
3	317	387	403	70	3,5	1,6	amorphe
5	317	387	399	70	2,6	1,6	amorphe
10	328	399	411	71	2,6	1,6	amorphe

II.3.3 Les verres ZLAG et ZBLA co-dopés Pr^{3+} - Yb^{3+}

Le couple Pr^{3+} - Yb^{3+} est celui qui donne les meilleures efficacités de transfert en down-conversion ; les dopages à étudier sont : $0,5 \text{Pr}^{3+}$ - $x \text{Yb}^{3+}$, x variant de 0 à 10 mol%.

L'étude des verres ZBLA co-dopés a été réalisée pendant mon stage de Master 2 [16], celle des verres ZLAG a été effectuée par B. Dieudonné pendant sa thèse [2].

Les données thermiques des deux types de matrices sont rappelées dans les **Tableaux 11** et **12**. À nouveau, on constate que la stabilité thermique diminue avec l'augmentation de la concentration en Yb^{3+} . La T_g du verre ZBLA augmente au-delà de 4,5 % en YbF_3 . La raison en est la diminution de la proportion de modificateur BaF_2 dans le verre (de 34 à 30,9 mol%) du fait de l'ajout de YbF_3 .

Tableau 11: Verres ZBLA co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}$ - $y\text{Yb}^{3+}$ et leurs propriétés thermiques [16].

$y \text{Yb}^{3+}$ (mol%)	Verre ZBLA 57ZrF_4 34BaF_3 $(5-y)\text{LaF}_3$ 4AlF_3 $0,5\text{PrF}_3$ $y\text{YbF}_3$						
	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	e (mm)	RX
0	319	397	407	78	2,5	1,1	amorphe
0,5	319	397	407	78	2,5	1,1	amorphe
1	320	394	403	74	2,1	1,1	amorphe
2	321	390	402	69	2,6	1,1	amorphe
3	321	382	396	61	2,7	1,1	amorphe
4,5	320	392	406	72	3,2	1,1	amorphe
6	321	388	406	67	3,8	1,1	amorphe
8	331	394	405	63	2,1	1,1	amorphe
10	335	399	405	64	1,2	1,1	$\text{Yb}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_{3,92}$

Tableau 12: Verres ZLAG co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}$ - $y\text{Yb}^{3+}$ et leurs propriétés thermiques [2].

$y \text{Yb}^{3+}$ (mol%)	Verre $70,2\text{ZrF}_4$ $(22,9-y)\text{LaF}_3$ $0,6\text{AlF}_3$ $5,8\text{GaF}_3$ $0,5\text{PrF}_3$ $y\text{YbF}_3$						
	T _g (°C)	T _x (°C)	T _p (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	e (mm)	RX
1	407	473	482	66	1,5	1,1	amorphe
2	407	475	482	68	1,2	1,1	amorphe
3	403	477	484	74	1,3	1,1	amorphe
5	407	477	485	70	1,4	1,1	amorphe
10	Vitrocéramique transparente contenant la phase $\text{Yb}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{F}_{3,48}$						
10*	372	430	440	58	1,6	1,1	$\text{Yb}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{F}_{3,48}$

*Composition du verre ZLAG-10B

II.3.4 Les verres ZLAG et ZBLA co-dopés Tm^{3+} - Yb^{3+}

Le couple Tm^{3+} - Yb^{3+} peut donner lieu au phénomène de down-conversion ; les dopages a priori les plus intéressants correspondent à $0,75\text{Tm}^{3+}$ - $x\text{Yb}^{3+}$, x variant de 0 à 10 mol%. À plus forte concentration en Tm^{3+} , le phénomène de quenching devient trop important. Les verres ZLAG co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}$ - $y\text{Yb}^{3+}$ ont été synthétisés par B. Dieudonné lors de sa thèse [2] et nous avons ajouté les échantillons à fort dopage (7,5 et 10 mol % en Yb^{3+}) en utilisant la composition ZLAG-10B plus stable. Les verres ZBLA co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}$ - $x\text{Yb}^{3+}$ ont été préparés durant ma thèse, avec un dopage allant jusqu'à 15 mol% en Yb^{3+} .

Les différents verres et leurs propriétés thermiques sont présentés dans les **Tableaux 13 à 15**. Dans les verres ZLAG-10B, le dopage élevé en Yb^{3+} favorise la formation de la phase cubique $\text{Yb}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_{3,92}$ lors de la coulée (le ΔT chute brutalement); à 10 mol% en Yb^{3+} ,

on a obtenu un matériau opalescent et totalement cristallisé (d'après la DSC). Étonnamment, la stabilité des verres ZLAG et ZBLA n'est pas altérée quand on augmente le dopage en Yb^{3+} , à l'exception des verres ZBLA à 5 et 6 mol% en Yb^{3+} . L'évolution de la T_g des verres ZBLA est comparable à celle vue précédemment pour le co-dopage Pr^{3+} - Yb^{3+} .

Tableau 13: Verres ZLAG co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}$ - yYb^{3+} et leurs propriétés thermiques.

xYb^{3+} (mol%)	Verre ZLAG 70,2 ZrF_4 (22,65-x) LaF_3 0,6 AlF_3 5,8 GaF_3 0,75 Tm^{3+} xYb^{3+}						
	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	e (mm)	RX
0	406	480	487	74	1,3	1,1	amorphe
1	404	482	490	78	1,5	1,1	amorphe
2	404	483	500	79	1,9	1,1	amorphe
3	404	482	492	78	1,9	1,1	amorphe
5	403	478	485	75	1,3	1,1	amorphe

Tableau 14: Verres ZLAG-10B co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}$ - yYb^{3+} et leurs propriétés thermiques.

xYb^{3+} (mol%)	Verre ZLAG-10B : 68,9 ZrF_4 (20,85-x) LaF_3 0,9 AlF_3 5,2 GaF_3 3,4 BaF_2 0,75 Tm^{3+} xYb^{3+}						
	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	e (mm)	RX
7,5	368	415	427	47	1,5	1,1	$\text{Yb}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_{3,92}$
10	-	401	407	-	-	1,1	$\text{Yb}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_{3,92}$

Tableau 15: Verres ZBLA co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}$ - yYb^{3+} et leurs propriétés thermiques.

xYb^{3+} (mol%)	Verre ZBLA 57 ZrF_4 34 BaF_3 (4,25-y) LaF_3 4 AlF_3 0,75 TmF_3 yYbF_3						
	T_g (°C)	T_x (°C)	T_p (°C)	ΔT (°C)	S (°C)	e (mm)	RX
0	320	394	407	74	3,0	1,1	amorphe
1	318	401	414	83	3,4	1,1	amorphe
2	317	396	412	79	4,0	1,1	amorphe
4	319	389	405	70	3,5	1,1	amorphe
5	321	393	402	72	2,0	1,1	amorphe
6	322	396	404	74	1,8	1,1	amorphe
8	326	396	412	70	3,4	1,1	amorphe
10	330	402	422	72	4,4	1,1	$\text{Yb}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{F}_{3,48}$
15	338	400	420	62	3,7	1,1	$\text{Yb}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{F}_{3,48}$

III. Les vitrocéramiques fluorées

La caractérisation de ces matériaux nécessite de connaître les phases cristallines des systèmes binaires ou ternaires qui rentrent dans la composition du verre. Si on considère uniquement les fluorures majoritaires du verre ZLAG, c'est le système $\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3$ ainsi que les systèmes $\text{ZrF}_4\text{-LnF}_3$ avec $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Pr}, \text{Tm}, \text{Y}$ qui sont à considérer.

Le **Tableau 16** rassemble les caractéristiques cristallographiques des phases connues de ces binaires. Comme on le verra dans la partie consacrée à la synthèse des vitrocéramiques, ce sont les phases de formulation $\text{LnZr}_3\text{F}_{15}$ qui apparaissent le plus fréquemment, ainsi que les phases cubiques $\text{Yb}_x\text{Zr}_{1-x}\text{F}_{4-x}$. La forme orthorhombique de $\text{LnZr}_3\text{F}_{15}$ existe uniquement pour $\text{Ln} = \text{La}$. En revanche, la forme rhomboédrique [17] a été répertoriée pour toutes les terres rares à l'exception de La, Ce (c'est-à-dire pour $r(\text{Ln}^{3+}) < 1,13 \text{ \AA}$). Cependant, cette variété avec La a été identifiée par cristallisation spontanée à partir d'un mélange $x\text{LaF}_3\text{-(1-x)ZrF}_4$ fondu ($x = 0,2$ en fraction molaire) [18].

Tableau 16: Caractéristiques cristallographiques des phases issues du système $\text{LnF}_3\text{-ZrF}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Yb}, \text{Y}$).

Phase	Type de maille et réseau	Paramètres (Å)	Groupe d'espace	Site de Zr^{4+}	Site de Ln^{3+}	
				C.N.	symétrie	C.N.
$\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ (B.T) [19]	Orthorhombique Primitif	a= 15,721 b= 16,299 c= 8,438	Pmmn (n°59)	6 à 8	C_s	8
$\beta\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ (H.T)	Rhomboédrique Primitif	Isotype de $\alpha\text{-PrZr}_3\text{F}_{15}$ [17,18]				
$\alpha\text{-LaZr}_2\text{F}_{11}$ [20]	Orthorhombique Centré	a= 7,774 b= 10,054 c= 10,999	Ibam (n°72)	7	D_2	9
LaZrF_7^* [21]	Monoclinique Primitif	a= 6,353 b=5,849 c= 8,424 $\beta=102,96^\circ$	P2_1 (n°4)	6	C_1	8
$\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$ [19]	Cubique Centré	a=12,384	$\text{I}\bar{4}3\text{d}$ (n°167)	6 et 7	S_4^{**}	8
$\alpha\text{-YZr}_3\text{F}_{15}$ [17]	Rhomboédrique Primitif	$a_H= 12,384$ $c_H= 11,270$	$\text{R}\bar{3}\text{c}$ (n°167)	6 et 8	C_2	8
$\beta\text{-PrZr}_3\text{F}_{15}$ (B.T) [22]	Rhomboédrique Primitif	$a_H= 12,316$ $c_H= 6,115$	$\text{R}3\text{m}$ (n°160)	7	C_{3v}	9
$\alpha\text{-PrZr}_3\text{F}_{15}$ (H.T) [17]	Rhomboédrique Primitif	$a_H= 12,5335$ $c_H= 11,4269$	$\text{R}\bar{3}\text{c}$ (n°167)	6 et 8	C_2	8
$\alpha\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$ [17]	Rhomboédrique Primitif	$a_H= 12,3466$ $c_H= 11,2288$	$\text{R}\bar{3}\text{c}$ (n°167)	6 et 8	C_2	8
YbZrF_7^* [21]	Monoclinique Primitif	a=5,950Å b=5,613Å c=8,074Å $\beta=103,40^\circ$	P2_1 (n°4)	6	C_1	8
YbZrF_7 [23]	Cubique Primitif	a= 4,067	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (n°221)	7	C_{4v}	7
$\text{Zr}_{0,8}\text{Yb}_{0,2}\text{F}_{3,48}$ [24]	Cubique Primitif	a= 4,011	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (n°221)	7	C_{4v}	7

* voir l'étude par dynamique moléculaire (cf chapitre III_§ IV.3.1.3) pour une meilleure estimation des paramètres de maille monoclinique.

** une légère distortion du site due à la répartition anionique est observée.

III.1 Synthèse de fluorures cristallisés

Des synthèses ont été tentées afin d'étudier l'effet de la substitution La/Yb sur la phase $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ dont la composition est proche de celle du verre ZLAG ou pour obtenir des phases dopées Eu^{3+} pour des études éventuelles par FLN. La substitution Y/Yb sera également considérée dans la phase $\text{YZr}_3\text{F}_{15}$ afin de voir l'influence des rayons ioniques de la matrice hôte et du dopant sur la limite de solubilité du dopant (**Tableau 17**).

Tableau 17: Lanthanides et rayons ioniques correspondants (coordinnence 8) [25].

Ln	Y	La	Pr	Eu	Er	Tm	Yb
$r(\text{Ln}^{3+}) \text{ \AA}$	1,019	1,160	1,126	1,066	1,004	0,994	0,985

III.1.1 Conditions de synthèse

Les synthèses s'effectuent de deux façons :

- par réaction en phase solide, en tube platine scellé. Avant le chauffage, les mélanges de 1 g sont introduits dans les tubes et dégazés pendant une nuit sous vide secondaire à 180°C. Les tubes sont ensuite soudés sous argon.
- par refroidissement après fusion des mélanges dans un creuset de graphite, en boîte à gants. Ce type de synthèse permet d'obtenir des variétés haute température (HT) pour certaines phases.

Les mélanges stœchiométriques sont préparés à partir des fluorures simples en poudre. Comme pour la synthèse des verres, toutes les opérations de pesée, mélange et broyage sont effectuées en boîte à gants sèche sous atmosphère inerte.

III.1.2 $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ et $\text{YZr}_3\text{F}_{15}$ co-dopés Pr^{3+} - Yb^{3+}

Les essais de synthèses des phases $\text{LnZr}_3\text{F}_{15}$ co-dopées $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ ou Y , $x = 2,5 ; 5$ et 10 mol%) sont réalisés en phase solide. Le dopage est défini par rapport au pourcentage total en fluorure métallique, comme dans les verres. Les dopages effectués correspondent donc à la formulation générale: $(24,5\text{-x})\text{LnF}_3 \text{ } 75\text{ZrF}_4 \text{ } 0,5\text{PrF}_3 \text{ } x\text{YbF}_3$ (en mol%).

Pour $\text{Ln} = \text{La}$, on aboutit dans les trois types de dopage à un mélange de deux phases, $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ (orthorhombique) et $\alpha\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$ (rhomboédrique), comme le montre le spectre de diffraction RX (**Figure 11**) ; le **Tableau 18** donne les conditions et les résultats des synthèses. En utilisant le logiciel High-Score, on a pu estimer les pourcentages de chaque phase et les nouveaux paramètres de maille (**Tableau 19**). De façon logique, le pourcentage de la phase

$\text{YbZr}_3\text{F}_{15}$ augmente avec le dopage en Yb^{3+} . Si on formait les phases pures $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ et $\text{YbZr}_3\text{F}_{15}$ sans substitution, la proportion de $\alpha\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$ devrait être 20,8 % en masse pour le dopage à 5% et 34,4% en masse pour le dopage à 10% en Yb^{3+} . Les valeurs expérimentales sont plus élevées, indiquant que c'est plutôt La^{3+} qui s'insère dans la phase rhomboédrique ; la formulation de cette phase serait $\text{La}_{0,07}\text{Yb}_{0,93}\text{Zr}_3\text{F}_{15}$ pour le dopage à 5% et $\text{La}_{0,10}\text{Yb}_{0,90}\text{Zr}_3\text{F}_{15}$ pour le dopage à 10% en Yb^{3+} . On en conclut que la présence de Yb^{3+} favorise la formation de la phase rhomboédrique, qui est de plus la forme HT de $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$.

Pour $\text{Ln} = \text{Y}$, on obtient également un mélange de deux phases $\text{YZr}_3\text{F}_{15}$ rhomboédrique et $\text{Yb}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{F}_{3,48}$ de maille cubique, bien que $\text{YZr}_3\text{F}_{15}$ et $\text{YbZr}_3\text{F}_{15}$ possèdent la même structure rhomboédrique (**Figure 12**, **Tableau 18**) ; A noter que la formulation de la phase cubique peut varier puisqu'il s'agit d'une solution solide [24]. Les pourcentages des deux phases ont été estimés à l'aide du logiciel Highscore (**Tableau 19**) ; nous avons choisi d'associer la phase rhomboédrique à $\text{YbZr}_3\text{F}_{15}$ car les positions des pics de diffraction correspondent mieux à cette phase qu'à $\text{YZr}_3\text{F}_{15}$. Comme on peut le constater, la phase cubique est largement minoritaire mais sa proportion augmente avec le dopage en Yb^{3+} . D'après les pourcentages estimés, les formulations des phases rhomboédriques seraient $(\text{Yb}_{0,14}\text{Y}_{0,86})\text{Zr}_3\text{F}_{15}$ et $(\text{Yb}_{0,27}\text{Y}_{0,73})\text{Zr}_3\text{F}_{15}$ respectivement pour le dopage en Yb^{3+} à 5 et 10 mol%.

Tableau 18: Condition de synthèse, identification et % massiques des phases présentes pour les mélanges $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ et $\text{YZr}_3\text{F}_{15}$ co-dopées $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-}x\text{Yb}^{3+}$ ($x = 2,5 ; 5$ et 10 mol%).

Composition de départ	Observation RX
$\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$: 750°C pendant 7 jours refroidissement lent	
$\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$: 0,5% Pr^{3+} - 2,5% Yb^{3+}	$\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ + $\alpha\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$ + produits de départ: ZrF_4 et LaF_3
$\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$: 0,5% Pr^{3+} -5% Yb^{3+}	$\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ + $\alpha\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$ (77,7%) (22,3%)
$\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$: 0,5% Pr^{3+} -10% Yb^{3+}	$\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ + $\alpha\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$ (54,3%) (45,7%)
$\text{YZr}_3\text{F}_{15}$: 850°C pendant 8 jours refroidissement lent	
$\text{YZr}_3\text{F}_{15}$: 0,5% Pr^{3+} -5% Yb^{3+}	$\text{Yb}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{F}_{3,48}$ + $\alpha\text{-(Y,Yb)Zr}_3\text{F}_{15}$ (6,7%) (93,3%)
$\text{YZr}_3\text{F}_{15}$: 0,5% Pr^{3+} -10% Yb^{3+}	$\text{Yb}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{F}_{3,48}$ + $\alpha\text{-(Y,Yb)Zr}_3\text{F}_{15}$ + ZrF_4 (18,1%) (81,9%)

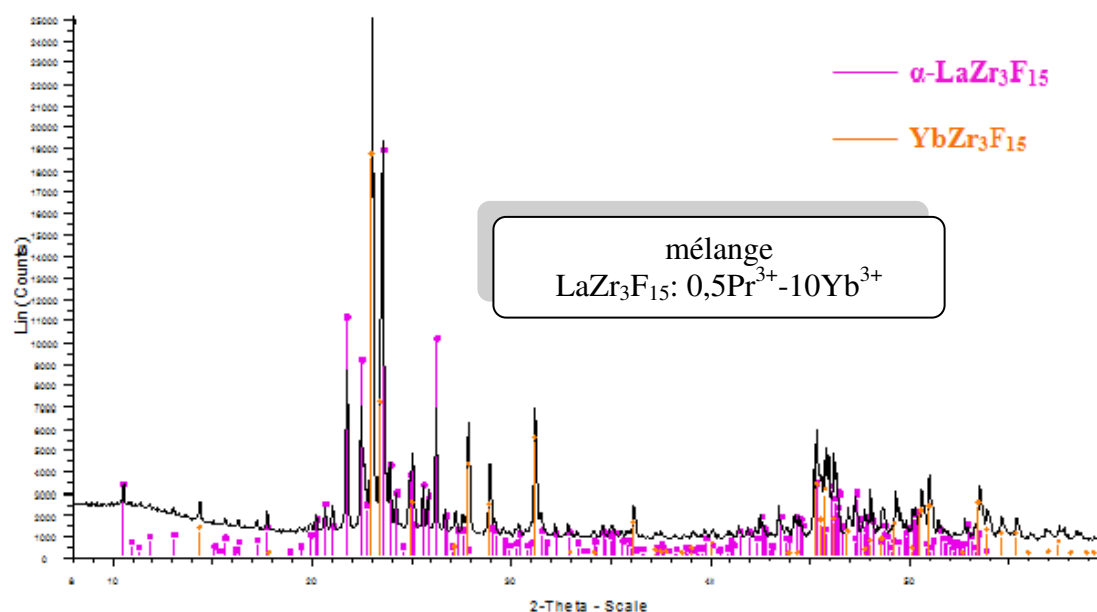


Figure 11: spectre de diffraction RX du mélange correspondant à la composition $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}: 0,5\text{Pr}^{3+}-10\text{Yb}^{3+}$

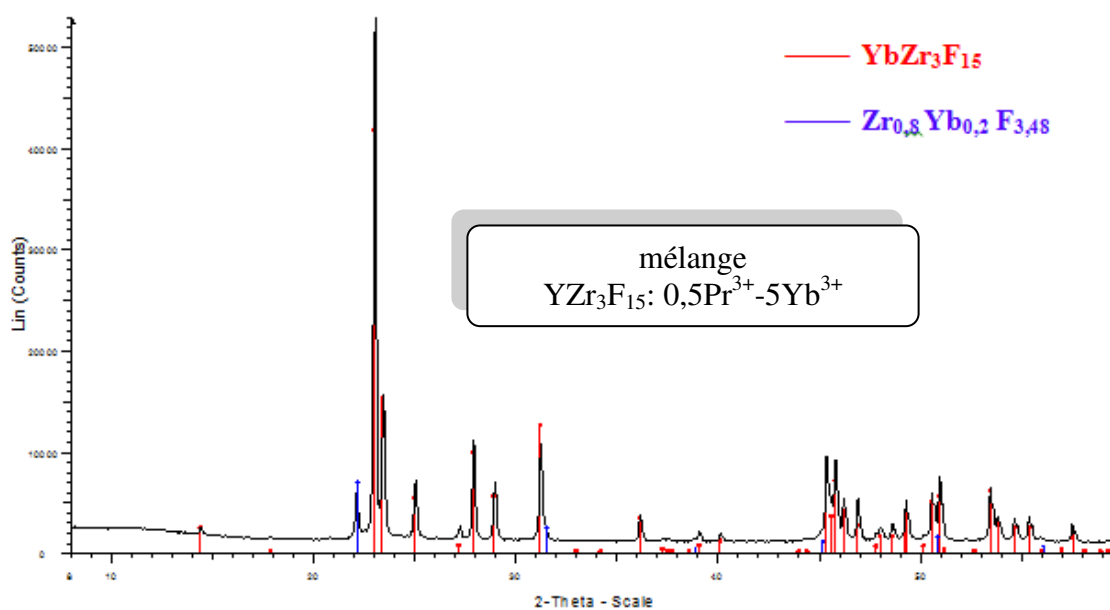


Figure 12: spectre de diffraction RX du mélange correspondant à la composition $\text{YZr}_3\text{F}_{15}: 0,5\text{Pr}^{3+}-5\text{Yb}^{3+}$

Tableau 19: Pourcentages massiques estimés par High-Score pour les mélanges $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ et $\text{YZr}_3\text{F}_{15}$: $0,5\text{Pr}^{3+} - x\text{Yb}^{3+}$ ($x = 5$ et 10 mol%).

$\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$: $0,5\text{Pr}^{3+} - 5\text{Yb}^{3+}$		$\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$: $0,5\text{Pr}^{3+} - 10\text{Yb}^{3+}$	
$\alpha\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$ 22,3% $R_{\text{bragg}} = 2,88$ $a_{\text{H}} = 12,34(0)$ $c_{\text{H}} = 11,22(7)$ $V = 1480,68 \text{ \AA}^3$	$\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ 77,7% $R_{\text{bragg}} = 4,52$ $a = 15,75(8)$ $b = 16,36(6)$ $c = 8,46(4)$ $V = 2181,71 \text{ \AA}^3$	$\alpha\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$ 45,7% $R_{\text{bragg}} = 3,18$ $a_{\text{H}} = 12,33(8)$ $c_{\text{H}} = 11,22(4)$ $V = 1479,86 \text{ \AA}^3$	$\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ 54,3% $R_{\text{bragg}} = 4,56$ $a = 15,76(5)$ $b = 16,36(1)$ $c = 8,46(5)$ $V = 2183,48 \text{ \AA}^3$
$\text{YZr}_3\text{F}_{15}$: $0,5\text{Pr}^{3+} - 5\text{Yb}^{3+}$		$\text{YZr}_3\text{F}_{15}$: $0,5\text{Pr}^{3+} - 10\text{Yb}^{3+}$	
$\alpha\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$ 93,3% $R_{\text{bragg}} = 10,84$ $a = 12,35(7)$ $b = 12,35(7)$ $c = 11,24(1)$ $V = 1486,54 \text{ \AA}^3$	$\text{Yb}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{F}_{3,48}$ 6,7% $R_{\text{bragg}} = 5,24$ $a = 4,022(7)$ $V = 65,35 \text{ \AA}^3$	$\alpha\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$ 81,9% $R_{\text{bragg}} = 9,82$ $a = 12,35(0)$ $b = 12,35(0)$ $c = 11,23(5)$ $V = 1484,29 \text{ \AA}^3$	$\text{Yb}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{F}_{3,48}$ 18,1% $R_{\text{bragg}} = 9,70$ $a = 4,02(6)$ $V = 65,25 \text{ \AA}^3$

III.1.3 $\text{YZr}_3\text{F}_{15}$ co-dopé Tm^{3+} - Yb^{3+} et dopé Yb^{3+}

Le but de ces synthèses est de voir d'éventuelles modifications de la répartition des dopants $\text{TR}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$. Ceci est important pour les processus de down-conversion qui nécessitent des ions Yb^{3+} et TR^{3+} proches l'un de l'autre.

La **Figure 13** montre le diagramme de diffraction RX obtenu pour le co-dopage $0,5\text{Tm}^{3+} - 5\text{Yb}^{3+}$. On obtient majoritairement la phase $\alpha\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$ rhomboédrique (**Tableau 20**). Le remplacement de Pr^{3+} par Tm^{3+} limite la formation de la phase cubique $\text{Yb}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_{3,5}$ qui apparaît en plus petite quantité. Ce résultat peut paraître surprenant car le rayon de Tm^{3+} est plus proche du rayon de Yb^{3+} que ne l'est celui de Pr^{3+} .

Afin de vérifier si l'on obtient toujours la phase cubique en l'absence de Tm^{3+} ou Pr^{3+} , nous avons testé la synthèse des composés $\text{YZr}_3\text{F}_{15}$: $x\text{Yb}^{3+}$ ($x = 5$ et 10 mol%) (**Figure 13** et **Tableau 20**). On constate que la proportion de la phase cubique est encore plus élevée que pour le co-dopage $0,5\text{Pr}^{3+} - 10\text{Yb}^{3+}$. Ce résultat est important pour les vitrocéramiques fortement dopées en Yb^{3+} où c'est la phase cubique qui cristallise. L'insertion des co-dopants Pr^{3+} et Tm^{3+} dans la phase cristallisée cubique de la vitrocéramique contenant Yb^{3+} peut donc être limitée.

Pour le composé $\text{YZr}_3\text{F}_{15}$: 10Yb^{3+} nous avons obtenu uniquement la phase rhomboédrique dont la formulation est alors $\alpha\text{-(Yb}_{0,2}\text{Y}_{0,8})\text{Zr}_3\text{F}_{15}$ (**Figure 13**).

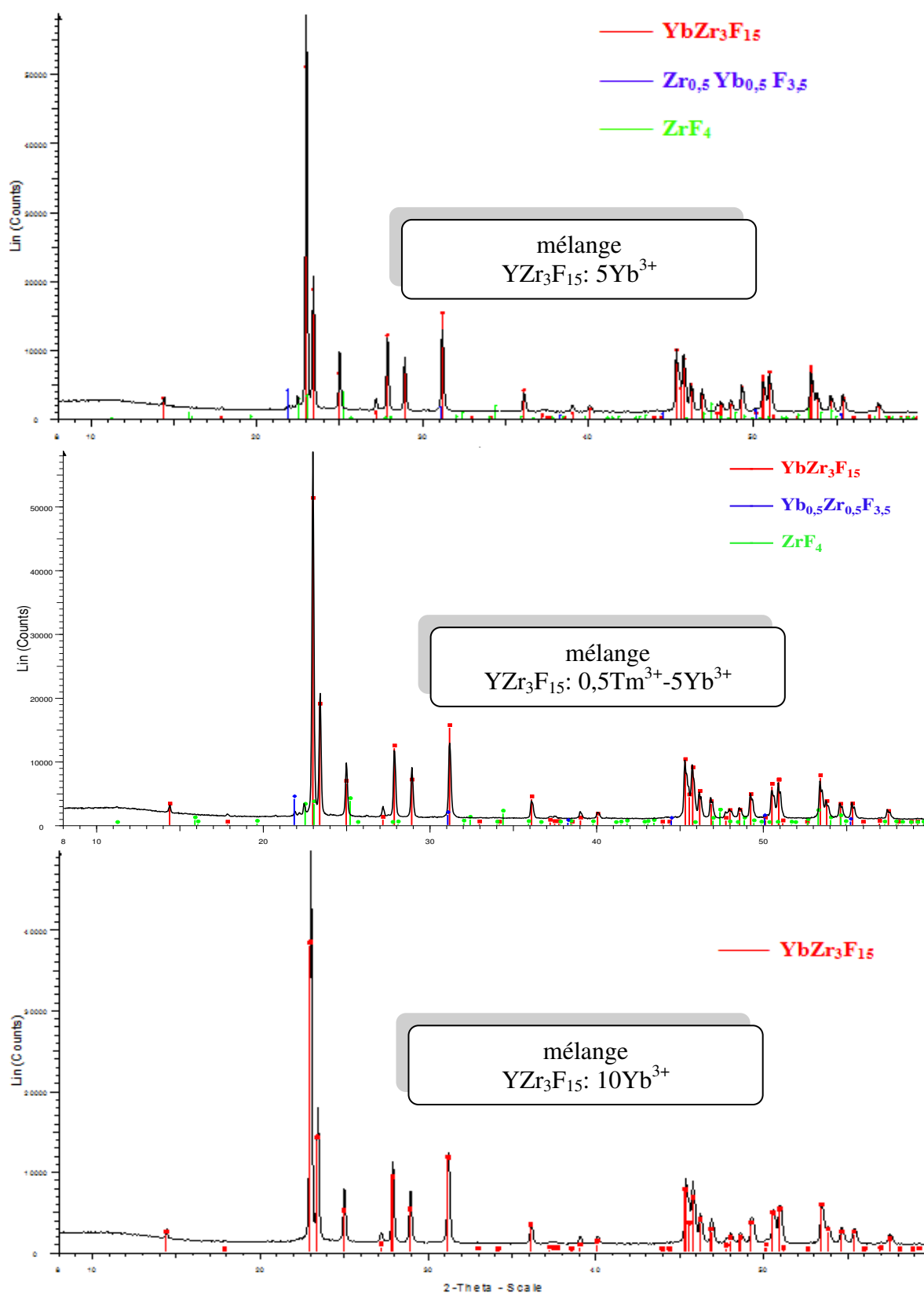


Figure 13: Spectre de diffraction RX du mélange correspondant aux compositions $\text{YbZr}_3\text{F}_{15}: 5\text{Yb}^{3+}$, $\text{YbZr}_3\text{F}_{15}: 0,5\text{Tm}^{3+}-5\text{Yb}^{3+}$ et $\text{YbZr}_3\text{F}_{15}: 10\text{Yb}^{3+}$.

Tableau 20: Conditions de synthèse, identification de phases et % massique des phases pour les mélanges $\text{YZr}_3\text{F}_{15}$ dopés Yb^{3+} et co-dopé $0,5\text{Tm}^{3+}-5\text{Yb}^{3+}$.

$\text{YZr}_3\text{F}_{15}$: 850°C pendant 8 jours refroidissement lent	
Composition	Observation RX
$\text{YZr}_3\text{F}_{15}$: 0,5% Tm^{3+} -5% Yb^{3+}	$\alpha\text{-YbZr}_3\text{F}_{15} + \varepsilon \text{Yb}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_{3,5}$
$\text{YZr}_3\text{F}_{15}$: 850°C pendant 8 jours refroidissement lent	
$\text{YZr}_3\text{F}_{15}$: 5% Yb^{3+}	$\alpha\text{-YbZr}_3\text{F}_{15} + \varepsilon \text{Yb}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_{3,5} + \varepsilon \text{ZrF}_4$
$\text{YZr}_3\text{F}_{15}$: 10% Yb^{3+}	$\alpha\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$

III.1.4 $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ dopé Eu^{3+}

La synthèse de la phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ dopée 1 mol% Eu^{3+} été réalisée dans des conditions similaires à celles utilisées par A. Montéville [3]. Le mélange est fondu à 950°C pendant 2 minutes dans un creuset en graphite. Le temps de fusion doit être court pour éviter un départ trop important de ZrF_4 . Un traitement thermique de 2 heures à 530°C est ensuite effectué pour terminer la cristallisation. Après plusieurs essais, nous avons pu obtenir deux phases distinctes au cours de la même synthèse, que l'on peut distinguer par leur couleur : $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ (partie blanche) et $\beta\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ (partie jaune), qui sont les variétés basse et haute température respectivement (**Figure 14**).

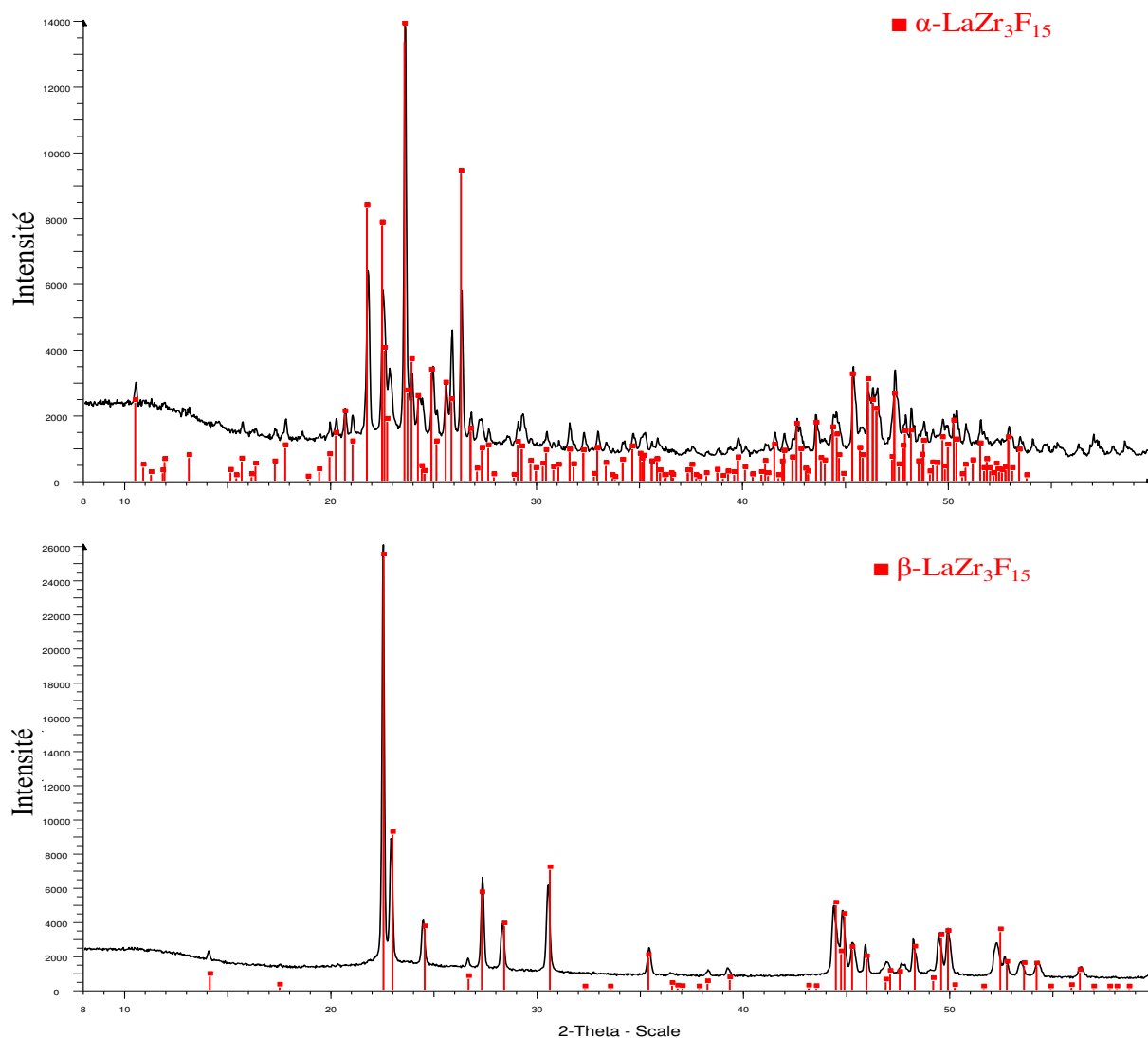


Figure 14: Spectre de diffraction RX des phases α -LaZr₃F₁₅ (BT) et β -LaZr₃F₁₅ (HT) issues de la synthèse par fusion.

III.2 Synthèse des vitrocéramiques fluorées

Les vitrocéramiques ZLAG sont généralement obtenues par décomposition spinodale, avec un traitement thermique en une étape. Les vitrocéramiques issues du verre sont transparentes et cristallisent dans la phase X métastable qui se transforme en α -LaZr₃F₁₅ par chauffage à 550°C (**Figure 15**). Les travaux de B. Dieudonné [2] ont montré que le verre ZLAG-B cristallise directement dans la phase α -LaZr₃F₁₅. La transparence de cette vitrocéramique est moins bonne.

Le taux de cristallisation est obtenu en comparant la surface des pics de cristallisation (obtenus par DSC) du verre et de la vitrocéramique (**Figure 16**).

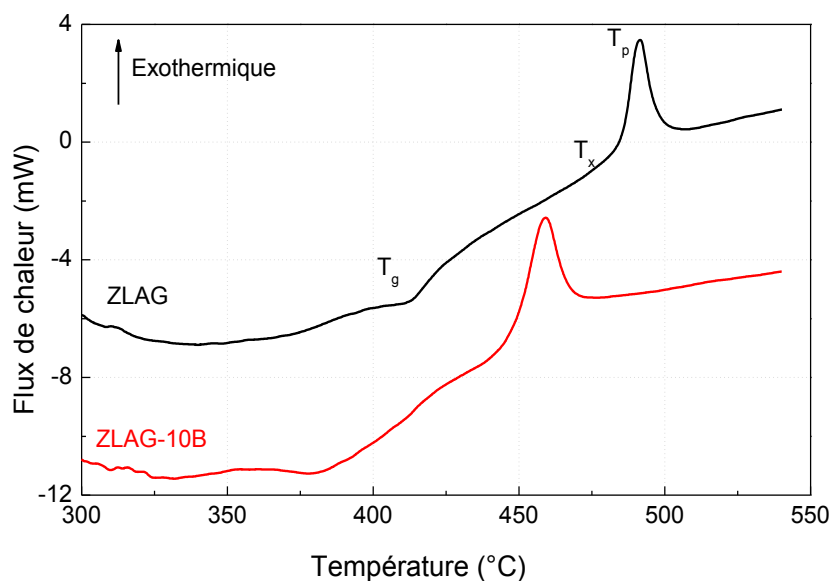
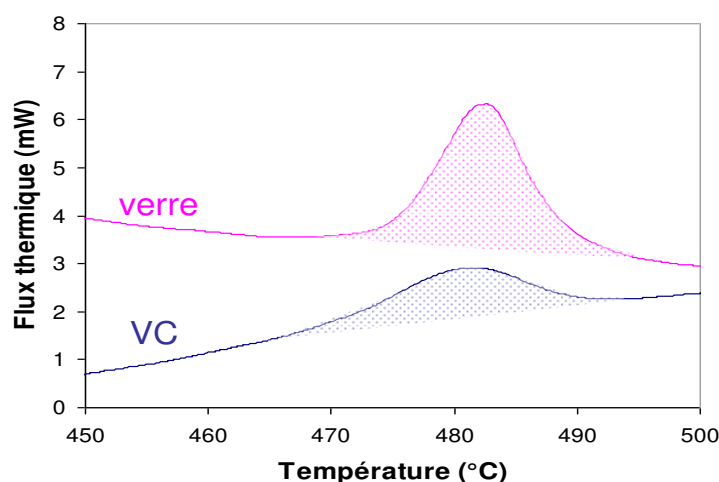


Figure 15: Courbe DSC des verres ZLAG et ZLAG-B.



$$\%X_{tal} = \frac{\Delta H_{verre} - \Delta H_{VC}}{\Delta H_{verre}} \times 100$$

Figure 16: Comparaison des pics de cristallisation du verre et de la vitrocéramique et formule donnant le pourcentage de cristallisation d'après les courbes DSC.

Nous nous sommes intéressés à la synthèse des vitrocéramiques avec différents dopants (Cr^{3+} , Eu^{3+} , $Cr^{3+}-Yb^{3+}$, $Tm^{3+}-Yb^{3+}$ et $Pr^{3+}-Yb^{3+}$).

III.2.1 Les vitrocéramiques ZLAG mono-dopées Cr^{3+}

La synthèse des vitrocéramiques ZLAG dopées xCr^{3+} ($x = 0,1; 0,5$ et 1 mol %) est réalisée par un traitement thermique à $485^{\circ}C$ pendant 60 min. Les caractéristiques de ces vitrocéramiques sont rassemblées dans le **Tableau 21**. D'après l'analyse thermique, on obtient un taux de cristallisation proche de 100%. Les vitrocéramiques, ainsi que les petits éclats récupérés après l'analyse DSC (chauffage jusqu'à $550^{\circ}C$), sont caractérisées par

diffraction RX. Les vitrocéramiques cristallisent dans la phase X mais contrairement aux verres ZLAG non dopés, cette phase est encore présente après chauffage à 550°C. La **Figure 17** montre les photos des vitrocéramiques ZLAG dopées Cr^{3+} . On observe un changement de coloration du vert à l'orange, du à l'oxydation partielle de Cr^{+III} en Cr^{+IV} . Des réactions redox ont donc lieu à des températures relatives basses.

Tableau 21: Conditions de préparation et aspect des vitrocéramiques ZLAG dopées Cr^{3+} .

$x \text{ Cr}^{3+}$ (mol %)	vitrocéramique ZLAG $x\text{Cr}^{3+}$					
	Traitement		RX	Transparence	%Xtal . (DSC)	RX après DSC
	T (°C)	t (min)				
0,1	485	60	phase X	+++	~100	phase X
0,5	485	60	phase X	+++	~100	phase X
1	485	60	phase X	+++	~100	phase X



Figure 17: Photos des vitrocéramiques ZLAG dopées $x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0,1$; $0,5$ et 1 mol %).

III.2.2 Les vitrocéramiques ZLAG et ZLAG-xB mono-dopées Eu^{3+}

La synthèse des vitrocéramiques ZLAG-xB mono-dopées 1% Eu^{3+} (avec $x = 0$; 5 et 10 mol %) s'effectue avec un traitement thermique à T_x pour le verre ZLAG et à $(T_x - 15^\circ\text{C})$ pour $x = 5$ et 10 mol %. Les différents résultats sont rassemblés dans le **Tableau 22** ; la **Figure 18** montre l'évolution des courbes DSC avec la durée du traitement. Les photos de la **Figure 19** donnent l'aspect des différentes vitrocéramiques obtenues. La vitrocéramique ZLAG traitée à 500°C pendant 5h est transparente avec un taux de cristallisation élevé ; elle contient une seule phase cristalline (phase X). Les vitrocéramiques issues des verres ZLAG-xB contiennent la phase X et $\alpha\text{-LaZ}_3\text{F}_{15}$ (**Figure 20**); la phase X se transforme par chauffage en $\alpha\text{-LaZ}_3\text{F}_{15}$. Ceci n'est pas observé dans les vitrocéramiques ZLAG dopées Eu^{3+} sauf si le taux de cristallisation est faible (23%).

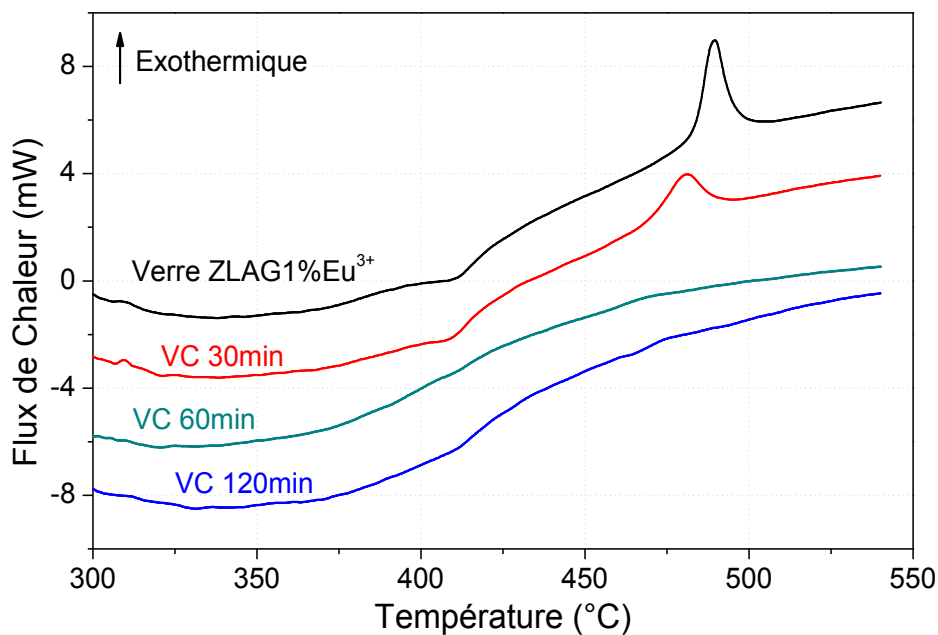


Figure 18: Evolution des courbes DSC pour le verre ZLAG dopé 1mol %Eu³⁺ et ses vitrocéramiques en fonction du temps de traitement à 485°C.

Tableau 22: Conditions de préparation et aspect des vitrocéramiques ZLAG-xB dopées Eu³⁺.

x (mol %)	vitrocéramique ZLAG-xB					
	Traitement		RX	Transparence	% Xtal. (DSC)	RX après DSC
	T (°C)	t (min)				
0	485	30	phase X	+++	23	phase X α -LaZ ₃ F ₁₅
		60	phase X	+++	100	phase X
		120	phase X	+++	100	phase X
	500	300	phase X	+++	100	phase X
5	451	30	début crist. phase X	++-	9	α -LaZ ₃ F ₁₅ LaZ ₂ F ₁₁
		60	début crist. phase X	++-	18	α -LaZ ₃ F ₁₅ LaZ ₂ F ₁₁
		120	phase X	++-	100	α -LaZ ₃ F ₁₅ LaZ ₂ F ₁₁
10	433	30	amorphe	++-	11	α -LaZ ₃ F ₁₅
		60	phase X α -LaZ ₃ F ₁₅	++-	19	α -LaZ ₃ F ₁₅
		120	phase X α -LaZ ₃ F ₁₅	---	100	α -LaZ ₃ F ₁₅



Figure 19: Photos des verres et vitrocéramiques dopés 1% Eu^{3+} en fonction du temps de traitement : ZLAG traité à 485°C ; ZLAG-5B traité à 451°C ; ZLAG-10B traité à 433°C .

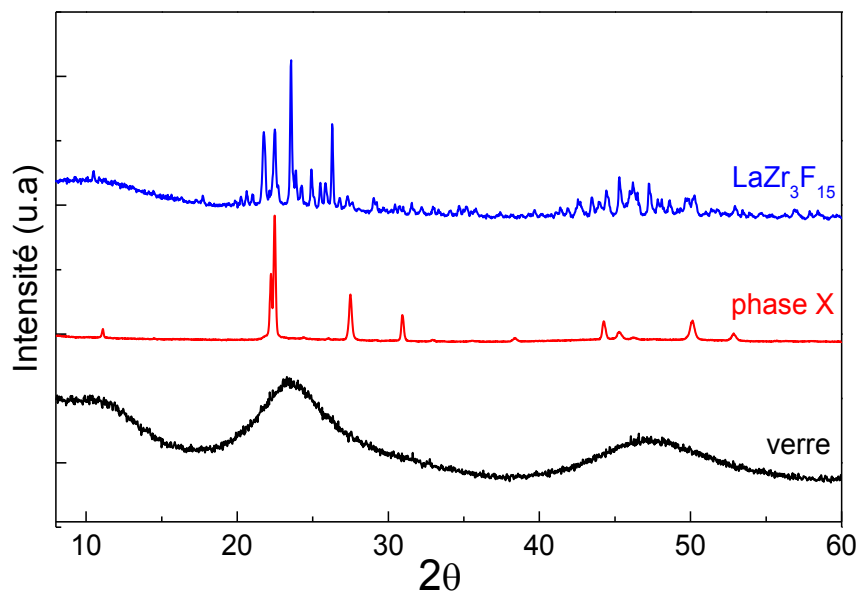


Figure 20: Spectre de DRX du verre et des phases cristallisées: (phaseX et $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$).




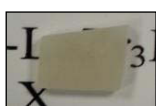


III.2.3 Les vitrocéramiques ZLAG co-dopées $\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$

De la même manière, nous avons préparé les vitrocéramiques co-dopées $0,1\text{Cr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$ et 5 mol%). Le traitement s'effectue à 485°C pendant 2h pour toute la série (**Tableau 23**). La présence de Cr^{IV} est avérée dans les vitrocéramiques ZLAG qui sont de couleur orangé (notamment pour la vitrocéramique à 4 mol% en Yb^{3+}).

On constate à nouveau que la transparence des vitrocéramiques diminue quand le taux de dopage en Yb^{3+} augmente. À partir de 2 mol% Yb^{3+} , on voit apparaître une seconde phase β -

$\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ (variété HT rhomboédrique) ; l'apparition de cette nouvelle phase peut indiquer que l'on a atteint la limite d'insertion de Yb^{3+} dans la phase X. De plus, la proportion de cette phase croît jusqu'à atteindre 100% pour 5 mol% Yb^{3+} .



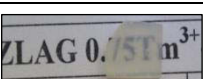
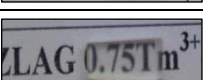

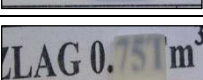
Tableau 23: Aspect et phases identifiées dans les vitrocéramiques ZLAG co-dopées $0,1\text{Cr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ traitées 2h à 485°C.

xYb^{3+} (mol%)	Vitrocéramique ZLAG $0,1\text{Cr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$			
	Photos des échantillons	RX	% Xtal. (DSC)	RX après DSC
0		phase X	~100	phase X
1		phase X	~100	phase X
2		phase X $\beta\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$	~100	phase X $\beta\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$
3		ϵ phase X $\beta\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$	~100	phase X $\beta\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$
4		phase X	~100	phase X
5		$\beta\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$	~100	$\beta\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$

III.2.4 Les vitrocéramiques ZLAG co-dopées $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$

Cette série de vitrocéramiques ZLAG co-dopées $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ ($x = 1$ à 5 mol %) a été synthétisée par B. Dieudonné [2]. La température et le temps du traitement ont été ajustés en fonction de la qualité de la vitrocéramique obtenue (**Tableau 24**). On constate que l'on favorise la formation de la phase X pour une température de traitement de 495°C tandis qu'à 500°C, on observe l'apparition d'une petite quantité de la phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ qui fait diminuer la transparence de la vitrocéramique.





Tableau 24: Conditions de préparation et aspect des vitrocéramiques ZLAG co-dopées $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$.

xYb^{3+} (mol %)	Vitrocéramique ZLAG $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$				
	T (°C)	T (min)	Photos des échantillons	RX	% Xtal. (DSC)
1	495	40		phase X	~100
2	495	40		phase X	75
3	500	40		phase X ε $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$	~100
3'	500	20		phase X $+\varepsilon$ $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$	40
3''	500	25		phase X $+\varepsilon$ $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$	~60
5	490	40		phase X $+\varepsilon$ $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$	~100

III.2.5 Les vitrocéramiques ZLAG co-dopées $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$

Cette série de vitrocéramiques ZLAG co-dopées $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ ($x = 1$ à 5 mol %) a été synthétisée aussi par B. Dieudonné [2]. Les caractéristiques des vitrocéramiques et leurs conditions d'obtention sont rassemblées dans le **Tableau 25**. Pour toutes ces vitrocéramiques, le taux de cristallisation est proche de 100% (d'après les courbes DSC). La vitrocéramique contenant 5 mol % est presque opaque due à la présence d'une petite quantité de la phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$.

Tableau 25: Conditions de préparation et aspect des vitrocéramiques ZLAG co-dopées $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$.

xYb^{3+} (mol%)	Vitrocéramique ZLAG $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$				
	T (°C)	T (min)	Photos des échantillons	RX	% Xtal. (DSC)
1	480	30		phase X	~100
2	480	30		phase X	~100
3	480	30		phase X	82
5	480	30		phase X +ε $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$	~100

III.3 Les verres ZYLAG

Le dopage des verres ZLAG au-delà de 5 mol% en Yb^{3+} est problématique, du fait de la diminution de la stabilité thermique. La transparence des vitrocéramiques issues des verres ZLAG diminue quand on atteint 3 mol% YbF_3 et pour 5 mol% en YbF_3 , la vitrocéramique est opaque. Nous avons vu que toutes les vitrocéramiques issues des verres ZLAG co-dopés $\text{MF}_3\text{-YbF}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) contiennent la phase X mais il y a apparition d'autres phases au-delà d'un certain pourcentage en Yb^{3+} qui dépend du dopant M :

- pour le co-dopage $0,1\text{Cr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$: $\beta\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ apparaît à partir de $x = 2$ mol% ;
- pour le co-dopage $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$: $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ apparaît à partir de $x = 2,25$ mol% ;
- pour le co-dopage $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$: $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ apparaît pour $x > 3$ mol% [2].

B. Dieudonné [2] a réussi à synthétiser un « verre » ZLAG avec 10 mol% Yb^{3+} dont la qualité optique est meilleure que celle du verre ZLAG-10B mais il est très fragile; il suffit d'un petit choc pour qu'il se casse en petits morceaux. En fait, l'analyse par diffraction RX a montré la présence d'une phase cubique isotype de $\text{Yb}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{F}_{3,48}$: on est donc en présence d'une vitrocéramique transparente.

La transparence des vitrocéramiques est fortement influencée par la différence d'indice de réfraction entre les phases vitreuse et cristalline. Elle diminue en fonction du dopage en Yb^{3+} , que la vitrocéramique contienne uniquement la phase X où deux phases (dont la phase X). Comme les rayons ioniques de La^{3+} et Yb^{3+} sont très différents, on peut craindre que ces deux ions ne puissent être présents dans la même phase cristalline. C'est ce que l'on a

observé lors du test de synthèse de $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ co-dopé $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ où Yb^{3+} ne peut pas rentrer dans la phase orthorhombique et fait cristalliser une phase $\beta\text{-La}_x\text{Yb}_{(1-x)}\text{Zr}_3\text{F}_{15}$.

Pour le verre ZLAG non dopé, une diminution de l'indice de réfraction de 0,006 est observée entre le verre initial et la vitrocéramique. A l'inverse, l'indice de réfraction de la vitrocéramique augmente de 0,001 pour le dopage à 5 mol% en Yb^{3+} . Ce résultat peut s'expliquer en considérant une ségrégation des ions Yb^{3+} dans le verre lors de l'apparition de la phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$. L'effet de la ségrégation sur les indices de réfraction peut être estimé en utilisant la relation de Lorenz-Lorentz qui permet de calculer l'indice de réfraction d'un verre connaissant sa composition :

$$n = \sqrt{\frac{V_m + 2R_m}{V_m - R_m}} \text{ en prenant } R_m = \sum_i x_i R_{mi} \text{ (Equation III.1)}$$

avec : R_{mi} la réfractivité molaire de chaque fluorure i (d'après [9])

V_m le volume molaire du verre

x_i la fraction molaire de chaque constituant.

Le **Tableau 26** donne les valeurs utilisées pour les calculs. Nous avons choisi de considérer le volume molaire des verres invariant, ce qui permet de retrouver la variation de n observée expérimentalement avec le pourcentage en Yb^{3+} , soit $\Delta n / \Delta(\% \text{YbF}_3) \sim 0,0008$.

Tableau 26: Réfractivité molaire des fluorures et indices de réfraction calculés et expérimentaux à 633 nm (la référence* est le verre ZLAG non dopé). Les valeurs en italique sont fixées.

fluorure i	R_{mi} (cm^3/mol)	Matériau	R_m (cm^3/mol)	V_m (cm^3/mol)	$n - n_{\text{ZLAG}^*}$	
					cal	exp
ZrF ₄	12,956	verre ZLAG*	12,006	40,37	0	0
LaF ₃	10,173	verre ZLAG 3Yb ³⁺	11,957	40,37	-0,002	
YbF ₃	8,555	verre ZLAG 5Yb ³⁺	11,925	40,37	-0,004	-0,004
GaF ₃	8,184	LaZr ₃ F ₁₅	12,260	40,37	+0,013	-
AlF ₃	9,307	phase X				-0,006

$n_{\text{ZLAG}^*} = 1,51$

La vitrocéramique ZLAG co-dopée 0,5Pr³⁺-5Yb³⁺ contient trois phases : la phase vitreuse résiduelle ainsi que les phases X et $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$.

En supposant que la ségrégation de Yb^{3+} commence lors de l'apparition de $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$, on peut estimer les variations d'indice :

- entre la phase X et la phase vitreuse résiduelle : $\Delta n_1 = -0,006$ (d'après les mesures du verre ZLAG non dopé),
- entre $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ et la phase vitreuse résiduelle : $\Delta n_2 \geq 0,013 + 0,004 = +0,017$.

Pour terminer le calcul de l'indice de réfraction de la vitrocéramique, il faudrait connaître les proportions de chacune des phases. Ces données ne sont pas disponibles. On peut néanmoins voir des variations importantes d'indice entre les zones vitreuses et cristallisées (supérieures à celle observées dans la vitrocéramique ZLAG transparente) même si la différence d'indice de réfraction entre le verre et la vitrocéramique est plus faible que pour le verre ZLAG, car Δn_2 et Δn_1 sont de signe opposé. De plus, la variation d'indice peut être positive dans le cas de la ségrégation car $\Delta n_2 > \Delta n_1$.

En résumé, il faut éviter la ségrégation de Yb^{3+} dans l'une ou l'autre des phases vitreuse ou cristallines et donc favoriser la cristallisation d'une phase qui puisse accueillir un cation de terre rare de petite taille (cas de Yb^{3+}). Nous avons donc tenté de remplacer LaF_3 par YF_3 (Y^{3+} est optiquement inactif comme La^{3+}) dans le verre ZLAG en raison des rayons ioniques proches de Yb^{3+} et Y^{3+} . Les tests de coulée concernent les verres ZYLAG et ZYAG (avec substitution partielle ou totale de LaF_3).

Le **Tableau 27** présente les différentes compositions vitreuses étudiées. Nous avons fait varier le pourcentage de ZrF_4 en partant de la composition du verre ZLAG, car O. Péron [26] a observé lors de ses travaux de thèse que la substitution de La^{3+} par une terre rare dont le rayon est proche de celui de Er^{3+} (verre ZELAG [26]) nécessite de modifier la composition du verre en diminuant le pourcentage de ZrF_4 .

Tableau 27 : Compositions des verres ZYLAG.


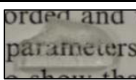
Acronyme	ZrF_4	YF_3/LaF_3	AlF_3	GaF_3
ZYLAG3	70,2	23,4	0,6	5,8
ZYLAG2	63,2	30,2	0,6	6

Les premières coulées, dans des conditions identiques à celles du verre ZLAG, sont un échec. Pour un rapport de substitution $\text{Y/La} = 0,5$, nous remarquons une cristallisation totale et pour $\text{Y/La} = 1$ le mélange ne fond pas. Une solution simple serait d'augmenter la température du four. Malheureusement, on ne peut pas dépasser 925°C car il y a alors une

forte sublimation de ZrF_4 qui peut faire varier la composition de façon très importante. La synthèse des verres ZYLAG ne semble donc pas possible.

Afin de diminuer la température de fusion, nous avons travaillé à nouveau sur les mélanges de verres, en ajoutant le verre ZBLA. On note ZYLAG-xB le verre correspondant au mélange $(100-x)ZYLAG2 - xZBLA$ (Tableau 28).

Tableau 28: Compositions des verres ZYLAG-xB ($x = 10$ et 20 mol%).

		Verre ZYLAG-xB (mol%)						
x (mol%)	Sub. Y/La	ZrF ₄	YF ₃	LaF ₃	AlF ₃	GaF ₃	BaF ₂	Aspect
10	Y/La=1	62,2	14	14	1	5,4	3,4	
	totale	62,2	28	0	1	5,4	3,4	ne fond pas
20	Y/La=1	62,2	12,9	12,9	1,4	4,8	6,8	
	totale	62,2	25,8	0	1,4	4,8	6,8	ne fond pas

Pour la substitution partielle ($Y/La = 1$), l'échantillon de composition ZYLAG-10B a l'aspect d'une céramique avec cependant des zones transparentes sur les bords alors que la composition ZYLAG-20B donne un verre contenant quelques cristaux à la surface (Figure 21). Pour les compositions correspondant à une substitution totale, le mélange ne fond pas.

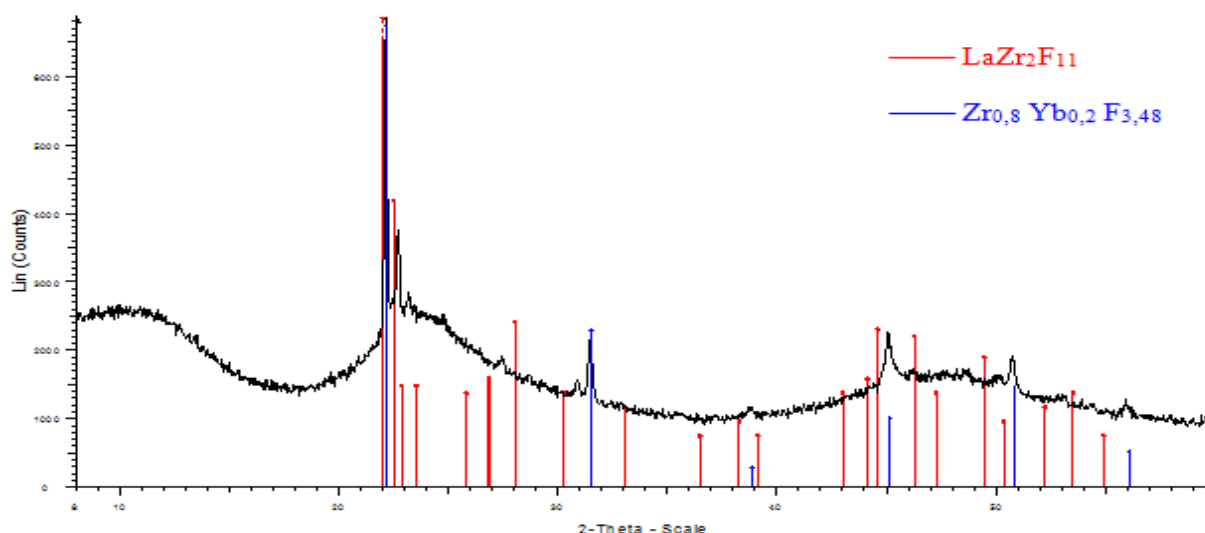


Figure 21: Spectre de diffraction RX du verre ZYLAG-20B ($Y/La = 1$) ;

Pour terminer l'étude, nous avons traité le verre **ZYLAG-20B** ($Y/La = 1$) à $T_x - 15^\circ\text{C}$ soit 414°C pendant 2h. L'analyse DSC de la vitrocéramique opaque obtenue montre qu'elle est totalement cristallisée. D'après le spectre de diffraction RX (**Figure 22**), des phases contenant BaF_2 sont présentes (BaZrF_6 , $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$), ce qui indique que les propriétés intéressantes du verre ZLAG (c'est-à-dire de donner une phase cristalline unique susceptible d'accueillir des ions de terre rare) ont disparu.

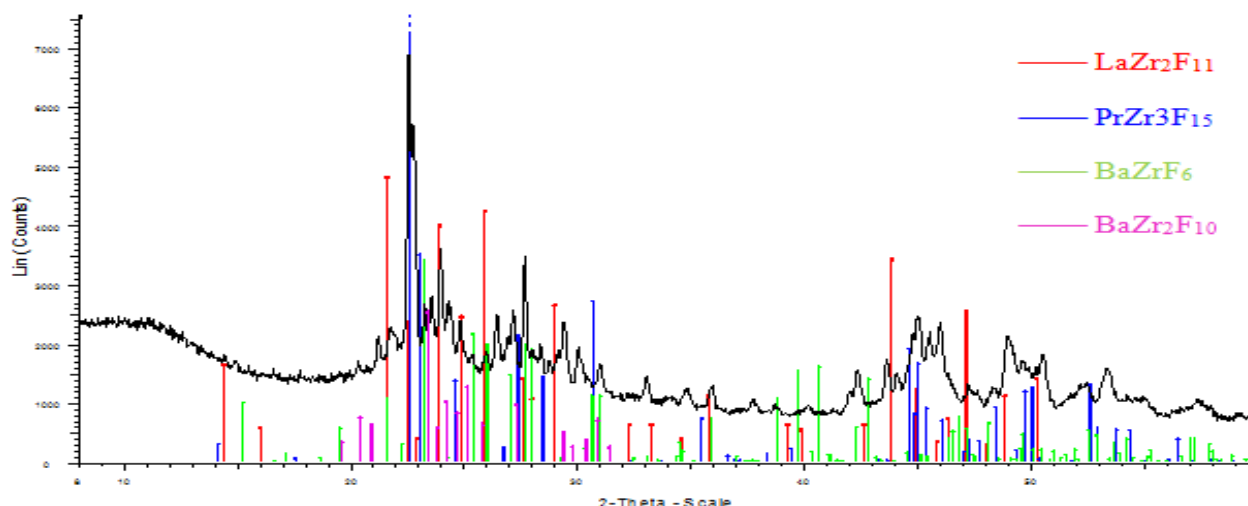


Figure 22: Spectre de diffraction RX de la vitrocéramique ZYLAG-20B ($Y/La = 1$) traitée 2h à 414°C .

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les conditions de synthèse des différents verres et vitrocéramiques. La stabilité thermique des verres a été comparée. Pour les verres co-dopés, il apparaît que la substitution La/Yb est sans effet sur la stabilité thermique du verre ZLAG bien que ces verres soient plus difficiles à préparer, à cause notamment d'un point de fusion plus élevé. La stabilité thermique des verres ZBLA diminue pour les forts dopages en Yb^{3+} du fait de la diminution de la proportion en modificateur BaF_2 dans le verre. Les indices de réfraction des verres ZLAG et ZBLA avec et sans dopage en Yb^{3+} ont été mesurés ; lors des substitutions $\text{LaF}_3/\text{YbF}_3$, l'indice de réfraction diminue dans les deux matrices.

La synthèse du verre ZLAG-10B est plus facile que celle du verre ZLAG (comme l'a montré la mesure de l'énergie d'activation de la cristallisation) et ce verre donne également des vitrocéramiques transparentes. Pour les forts dopages en Yb^{3+} , la matrice ZLAG-10B a donc été préférée.

Plusieurs échantillons mono-dopés (Cr^{3+} , Tm^{3+} , Eu^{3+}) et co-dopés ($\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$) ont été préparés avec les matrices ZLAG et ZBLA. Les verres ZLAG dopés Cr^{3+} ont une coloration différente des autres verres fluorés due à la présence d'autres degrés d'oxydation du chrome (Cr^{+IV} , Cr^{+V} , Cr^{+VI}). Pour les vitrocéramiques ZLAG dopées Cr^{3+} , on trouve que la phase X reste présente même après le chauffage à 550°C . Par contre dans les vitrocéramiques ZLAG non dopées, cette phase X se transforme en $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ après chauffage à 550°C . L'ion Cr^{3+} peut donc avoir un effet stabilisant pour cette phase.

Pour les vitrocéramiques ZLAG dopées Eu^{3+} , la composition ZLAG a permis d'obtenir une vitrocéramique transparente contenant uniquement la phase X, avec un taux de cristallisation élevée. Il n'a pas été possible de produire une vitrocéramique contenant uniquement la phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ en utilisant la composition ZLAG-10B.

Des vitrocéramiques co-dopées $\text{MF}_3\text{-YbF}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Pr}, \text{Tm}$) ont été préparées mais la qualité optique est beaucoup moins bonne que celle issues des verres ZLAG non dopés et diminue aussi quand le dopage en Yb^{3+} augmente. La cause est une ségrégation des ions Yb^{3+} qui ne peuvent pas rentrer dans la phase cristallisée. Cette ségrégation, mise en évidence lors des synthèses en phase solide des composés $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ co-dopés induit des variations importantes d'indice de réfraction entre les phases vitreuse et cristalline, néfaste à la transparence de la vitrocéramique.

Les essais de coulée des verres ZYLAG dans le but d'éviter la ségrégation de Yb^{3+} lors de la vitrocéramisation ont échoué.

REFERENCES

- [1] P. Papon, J. Leblond, P.H. Meijer, S.L. Schnur, The physics of phase transitions, *Springer*, (2002).
- [2] B. Dieudonné, Guides d'onde en verres et vitrocéramiques fluorés dopés terre rare élaborés par PVD pour l'émission dans le visible et la conversion de fréquence. Thèse de doctorat, Université du Maine, 2012.
- [3] A. Montéville, Matériaux vitrocéramique fluorés transparents dopés Erbium. Thèse de doctorat, Université de Rennes, 2000.
- [4] M. Saad, M. Poulain, Glass Forming Ability Criterion, *Materials Science Forum*, 19-20 (1987) 11–18.
- [5] A. Hrubý, Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA, *Czechoslovak Journal of Physics B*, 22 (1972) 1187–1193.
- [6] H.S. Chen, A method for evaluating viscosities of metallic glasses from the rates of thermal transformations, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 27 (1978) 257–263.
- [7] T. Ozawa, A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38 (1965) 1881–1886.
- [8] M. Matecki, I. Noiret-Chiaruttini, J. Lucas, Devitrification of a heavy metal fluoride glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 127 (1991) 136–142.
- [9] P. McNamara, Refractive Index and Zero Dispersion Considerations in the Choice of Fluoride Glass Compositions, *Materials Science Forum*, 67-68 (1991) 79–84.
- [10] A. Illarramendi, J. Fernández, R. Balda, Fano antiresonance of Cr^{3+} absorption spectra in fluoride glasses, *Journal of Luminescence*, 53 (1992) 461–464.
- [11] J.L. Adam, P. Le Gall, J. Lucas, Fano antiresonances in the absorption spectra of heavy metal fluoride glasses doped with Cr^{3+} , *Physics and Chemistry of Glasses*, 31 (1990) 209–211.
- [12] O. Villain, Contribution à l'étude de l'environnement structural du chrome dans les verres. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [13] E.W.J.L. Oomen, Up-conversion of red light into blue light in thulium doped fluorozirconate glasses, *Journal of Luminescence*, 50 (1992) 317–332.
- [14] M. El Jouad, Modélisation et spectroscopie de vitrocéramiques dopées par des ions de terres rares pour applications en amplification dans l'infrarouge. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2010.
- [15] H. Fu, S. Cui, Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, X. Zhang, Broadband down-shifting luminescence of $\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fluorosilicate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358 (2012) 1217–1220.
- [16] O. Maalej, Synthèse et caractérisation de verres et vitrocéramiques fluorés co-dopés Pr^{3+} - Yb^{3+} . Rapport de Stage Master 2, Université du Maine, 2012.
- [17] J.P. Laval, J.F. Gervais, L. Fournès, J. Grannec, P. Gravereau, A. Abaouz, A. Yacoubi, Cationic Distribution in $\alpha\text{-MZr}_3\text{F}_{15}$ Series ($\text{M} = \text{Y, In, Ln, Tl}$), *Journal of Solid State Chemistry*, 118 (1995) 389–396.

- [18] S.J.L. Ribeiro, P. Dugat, D. Avignant, J. Dexpert-Ghys, Structure and crystallization of lanthanum fluorozirconate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 197 (1996) 8–18.
- [19] J. Dexpert-ghys, S.J.L. Ribeiro, P. Dugat, D. Avignant, Crystal structures and luminescence properties of $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$ and $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$, *Journal of Materials Chemistry*, 8 (1998) 1043–1050.
- [20] C. Martineau, C. Legein, M. Body, O. Péron, B. Boulard, F. Fayon, Structural investigation of $\alpha\text{-LaZr}_2\text{F}_{11}$ by coupling X-ray powder diffraction, ^{19}F solid state NMR and DFT calculations, *Journal of Solid State Chemistry*, 199 (2013) 326–333.
- [21] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, Les fluorozirconates de terres rares LnZrF_7 , *Materials Research Bulletin*, 7 (1972) 319–325.
- [22] J.P. Laval, A. Abouz, Crystal chemistry of anion-excess ReO_3 -related phases: Crystal structure of $\beta\text{-PrZr}_3\text{F}_{15}$, *Journal of Solid State Chemistry*, 96 (1992) 324–331.
- [23] M. Poulain, B.C. Tofield, The structure of cubic YbZrF_7 , *Journal of Solid State Chemistry*, 39 (1981) 314–328.
- [24] B.C. Tofield, M. Poulain, J. Lucas, Non-stoichiometry in anion-excess ReO_3 phases; the structure of $\text{Zr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{F}_{3.2}\text{O}_{0.3}$ ($\text{MX}_{3.5}$) by powder neutron diffraction, *Journal of Solid State Chemistry*, 27 (1979) 163–178.
- [25] R.T. Shannon, C.T. Prewitt, Revised values of effective crystal radii, *Acta Crystallographica*, B26 (1970) 1046–1048.
- [26] O. Péron, Guides d’ondes planaires en verre et vitrocéramique fluorés: élaboration par PVD et spectroscopie d’ions de terres rares. Thèse de doctorat, Université du Maine, 2007.

CHAPITRE III

ETUDES STRUCTURALES

I. Etude par diffraction des rayons X

I.1 Principe

La méthode générale de diffraction consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à étudier l'intensité des rayons diffusés selon leur orientation dans l'espace. Les interférences entre les rayons diffusés sont soit constructives (c'est-à-dire que les ondes s'additionnent), soit destructives (c'est-à-dire que les ondes s'annulent) suivant leur direction ; ces interférences forment le phénomène de diffraction. Pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, on obtient des pics de diffraction (**Figure 1**). Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline.

Soit d_{hkl} la distance entre les plans atomiques (ou « distance inter-réticulaire »), les interférences sont constructives si elles obéissent à la loi de Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{Equation I.1})$$

avec :

- λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé,
- d_{hkl} la distance inter-réticulaire entre deux plans successifs d'une famille de plans (hkl),
- 2θ l'angle de diffraction (angle de Bragg),
- n l'ordre de plan de réflexion (nombre entier).

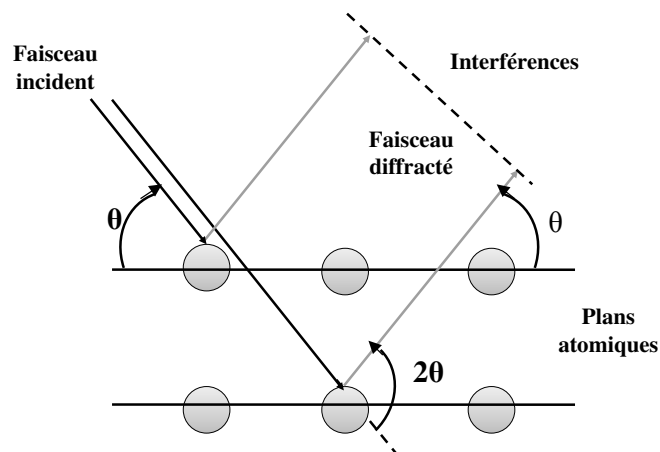


Figure 1: Principe de la diffraction.

Les méthodes de diffraction sur poudre sont aujourd'hui quotidiennement utilisées pour caractériser les matériaux cristallisés et amorphes [1]. L'objet de cette étude est de déterminer la structure des phases présentes dans les vitrocéramiques, autrement dit, de rechercher les paramètres de maille et les positions atomiques dans la maille cristalline.

I.2 Méthode expérimentale

Les diagrammes de diffraction RX ont été enregistrés avec un diffractomètre Bragg Brentano (PANalytical MPD-PRO) muni d'un détecteur linéaire X'Celerator à porte-échantillon horizontal fixe et équipé d'une anticathode en cuivre dont les longueurs d'onde correspondent aux raies $K\alpha_1/K\alpha_2$ (1,54056 Å / 1,54443 Å).

On enregistre deux types de diffractogrammes :

- des diffractogrammes « rapides » ou de « routine » sur une poudre lissée, qui servent à vérifier le caractère cristallisé ou amorphe du matériau et sont enregistrés entre 8 et 60° avec un pas de 0,030° et un temps de comptage par pas de 50,2 s;
- des diffractogrammes « lents » qui permettent les affinements des paramètres structuraux (par la méthode Rietveld) et éventuellement le calcul des tailles de grain. Ils sont enregistrés entre 9 et 120° avec un pas de 0,016° et un temps de comptage par pas de 300 s (celui-ci peut également varier selon le pas utilisé). L'échantillon est préalablement saupoudré sur une plaque de verre dépoli à l'aide d'un tamis de taille très fine afin d'éviter l'orientation préférentielle des grains.

I.3 Structure de la phase présente dans la vitrocéramique ZLAG

La **Figure 2** montre les diffractogrammes RX du verre et de la vitrocéramique ZLAG. La vitrocéramique présente une phase cristalline unique non répertoriée que l'on nomme « phase X », de même type structural que la phase SmZrF_7 monoclinique. La composition de cette phase est inconnue mais on peut penser qu'elle est proche de celle du verre à partir duquel elle cristallise : le rapport molaire Zr/La est donc peu différent de 3. De plus, on a observé par analyse thermique (ATD) que cette phase X métastable se transforme par chauffage à 510°C en la variété basse température orthorhombique $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ [2].

Selon les travaux de M. Poulain *et al.* [3,4], il existe un large domaine de non-stœchiométrie dans le système $\text{ZrF}_4\text{-LnF}_3$ quand $1 \leq \text{Zr/Ln} \leq 4$; la structure cristalline de ces phases dérive également de la structure type ReO_3 et est donc excédentaire en anions F^- ; la formulation des phases non stœchiométriques s'écrit $(\text{Zr,Ln})\text{F}_{3+x}$ avec $0,5 \leq x \leq 0,8$. Il y a alors augmentation de la coordinence des cations Zr^{4+} et/ou Ln^{3+} de 6 à 7 voire jusqu'à 9 (coordinence souvent rencontrée par Ln^{3+} en milieu fluoré). Dans d'autres travaux, J.P. Laval *et al.* [5] ont montré l'existence d'une variété hexagonale de $\text{LnZr}_3\text{F}_{15}$ (variété haute température de $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ notée β) qui provient d'une rotation des plans cationiques de la structure cubique ReO_3 (**Figure 3**). L'évolution de la symétrie des phases binaires dépend de la taille des cations. Si le

rayon de Ln^{3+} est proche de celui de Zr^{4+} ($r = 0,84 \text{ \AA}$ en coordinence 8), la symétrie cubique est conservée et les deux types de cations occupent le même site ; c'est le cas dans le système $\text{YbF}_3\text{-ZrF}_4$ [4,6] avec les composés $\text{Yb}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{F}_{3,8}$ ($a_0 = 4,011 \text{ \AA}$) et $\text{Yb}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_{3,5}$ ($a_0 = 4,07 \text{ \AA}$), avec $r(\text{Yb}^{3+}) = 0,985 \text{ \AA}$. Pour ces composés, les cations sont totalement désordonnés et le groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$; toujours d'après M. Poulain *et al.* [7], la mise en ordre donnerait un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Quand le rayon du cation Ln^{3+} augmente, on observe une déformation de la maille cubique : LaZrF_7 est monoclinique [3], $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ orthorhombique [8] et $\beta\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ hexagonal [5,9] ($r(\text{La}^{3+}) = 1,16 \text{ \AA}$).

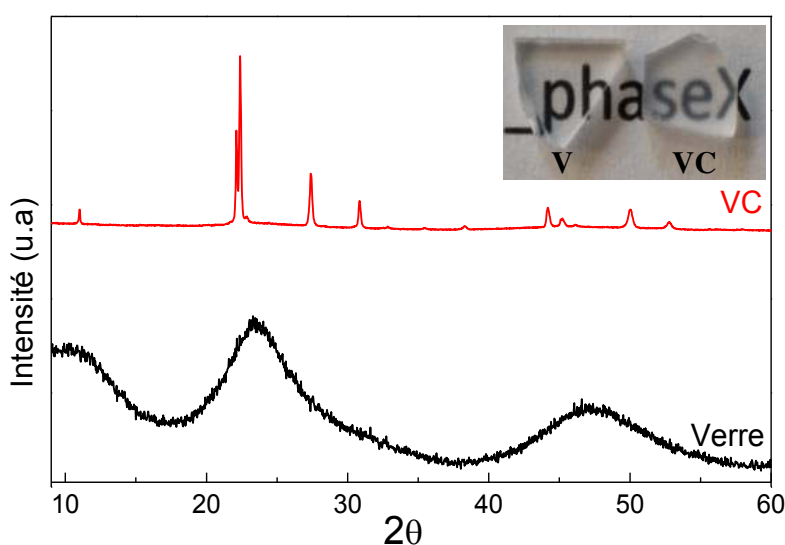


Figure 2: Diagramme de diffraction des RX du verre ZLAG et de la vitrocéramique (VC) transparente obtenue par traitement thermique (500°C , 5h). Les photos de ces échantillons sont insérées dans la figure.

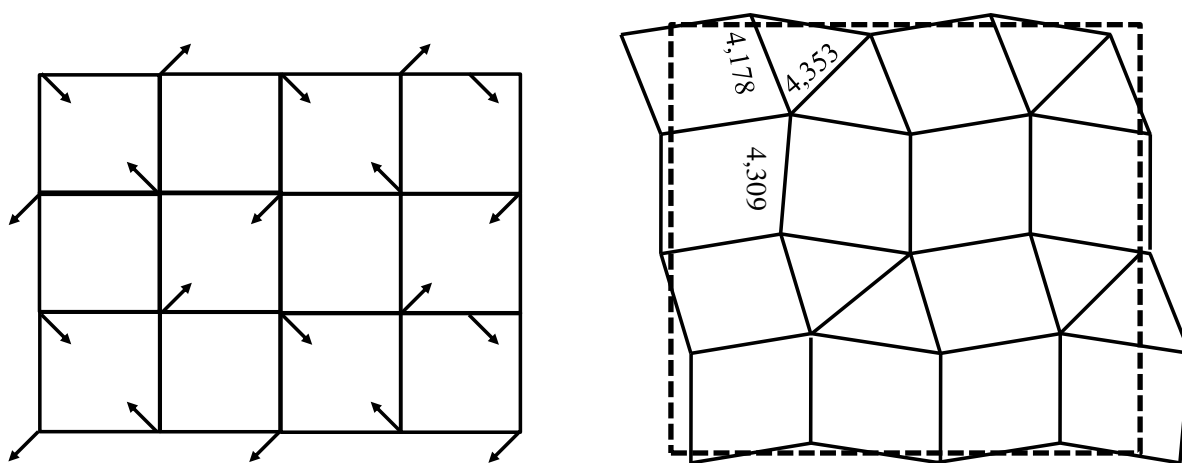


Figure 3: Mécanisme de passage de la phase cubique de type ReO_3 à la phase hexagonale $\beta\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ (d'après [5]).

Une maille monoclinique permet d'indexer toutes les raies de diffraction observées sur le diagramme RX de la vitrocéramique. Les conditions d'extinction sur les indices hkl ($h + k = 2n$) impliquent un réseau C.

Un diffractogramme lent, enregistré sur la vitrocéramique contenant la phase X, a permis de réaliser un affinement en « full pattern matching », à l'aide du programme Fullprof [10] avec la maille monoclinique (**Figure 4**). Les résultats de l'affinement du diagramme de diffraction des RX sont regroupés dans le **Tableau 1**.

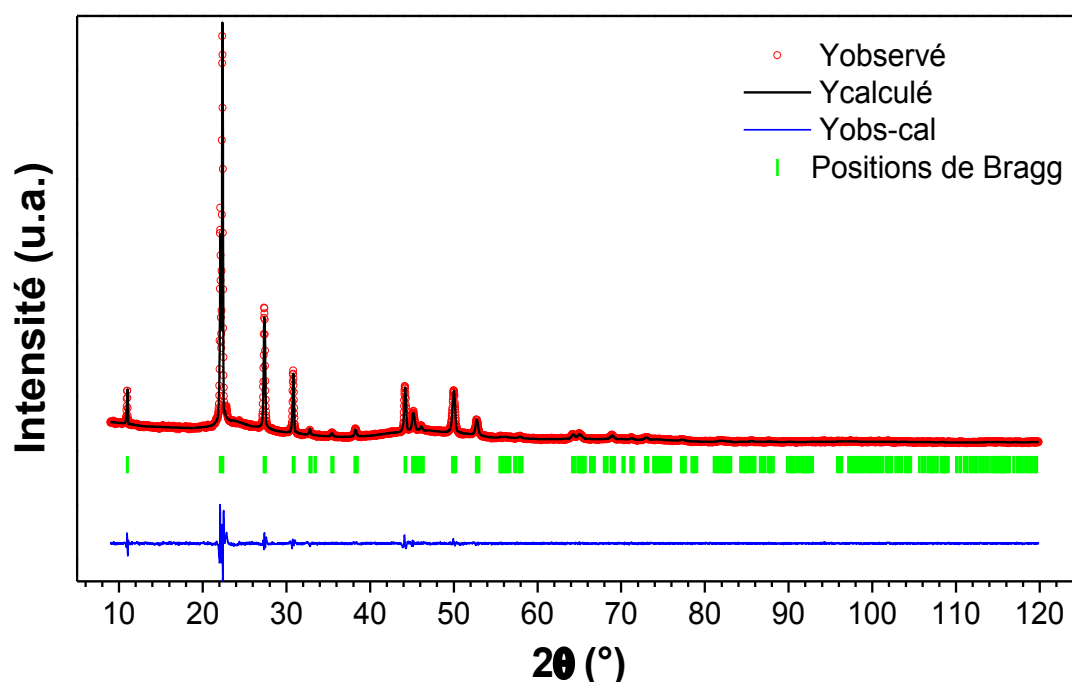


Figure 4: Diagrammes de diffraction expérimental, calculé et différence de la phase X avec la maille monoclinique (« full pattern matching »).

Tableau 1: Résultats de l'affinement par diffraction des RX pour la maille monoclinique.

Groupe d'espace	C1m1
Paramètres de maille (Å)	$a = 5,7923 (4)$ $b = 5,8024 (3)$ $c = 8,5340 (4)$ $\beta = 109,561 (5)$
Paramètres de profil	$u = 0,50(3)$ $v = -0,15(1)$ $w = 0,026(2)$
R_p	21,8
R_{wp}	14,8
R_{exp}	12,1
χ^2	1,5

Afin de placer les cations dans la maille, nous avons utilisé les positions obtenues par M. Poulain *et al.* [7] dans la phase SmZrF_7 monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1$ (S.G. 4) ; Sm et Zr occupent des sites différents (2a). Pour obtenir un réseau C, on doit supposer que les deux cations se répartissent statistiquement sur les deux sites. En premier lieu, on prend les positions de départ de Zr et Sm et leurs positions équivalentes ($-x$, $y+0,5$, $-z$). On calcule ensuite les coordonnées des atomes par la translation de réseau C. Par exemple, la position de Zr (0,3146, 0,2474, 0,7263) est proche de la position de Sm (0,3447, 0,25, 0,8126) obtenue en ajoutant la translation (0,5, 0,5, 0) à la position de départ (0,8447, 0,75, 0,8126). On fait alors la moyenne des deux positions obtenues car on ne différencie pas les sites occupés par Sm et Zr. Les résultats pour tous les sites sont donnés dans le **Tableau 2**.

Tableau 2: Positions atomiques des cations dans la maille monoclinique $P2_1$.

Atome (site)	coordonnées initiales			coordonnées moyennes compatibles avec un réseau C		
	x	y	z	x	y	z
Zr ₁ (2a)	0,3146	0,2474	0,7263	0,32965	0,2487	0,76945
Sm ₂ (2a) + réseau C	0,3447	0,25	0,8126			
Zr ₂ (2a)	0,6854	0,7474	0,2737	0,67035	0,7487	0,23055
Sm ₁ (2a) + réseau C	0,6553	0,75	0,1874			
Sm ₁ (2a)	0,1553	0,25	0,1874	0,1704	0,2487	0,2306
Zr ₂ (2a) + réseau C	0,1854	0,2474	0,2737			
Sm ₂ (2a)	0,8447	0,75	0,8126	0,82965	0,7487	0,76945
Zr ₁ (2a) + réseau C	0,8146	0,7474	0,7263			

Il n'y a pas de groupe spatial monoclinique de réseau C ayant des sites à 4 positions équivalentes qui correspondent à (x , y , z ; $-x$, $y+0,5$, $-z$). Nous avons donc recherché des groupes possédant des sites à deux positions équivalentes; la seule possibilité est le groupe spatial $C1m1$ (S.G.7) avec la position 2a en (x , 0, z); en décalant la coordonnée y de 0,2487, on obtient les positions suivantes pour les cations (**Tableau 3**) :

Tableau 3: Positions des cations dans le groupe spatial $C1m1$.

Atome	Site	x	y	z
Zr, La	2a	0,3297	0	0,7695
Zr, La	2a	0,1704	0	0,2306

Dans la phase X, le rapport Zr/La est proche de 3. Pour la répartition des cations dans les deux sites, deux hypothèses peuvent être formulées :

- soit Zr occupe totalement l'un des deux sites et partage l'autre avec La,

- soit les cations Zr et La ont une occupation statistique sur les deux sites.

Différents tests d'affinement de type Rietveld [11] du diagramme RX ont été réalisés dans le groupe d'espace $C1m1$ en ne prenant en compte que les positions cationiques proposées dans le **Tableau 3**. Malheureusement, il est d'une part impossible d'affiner les valeurs x et z des deux sites 2a (divergence de l'affinement) et d'autre part, aucun résultat satisfaisant n'a pu être obtenu en n'affinant que les taux d'occupation des cations sur ces sites. Ces tests nous ont néanmoins permis de montrer que l'intensité de la raie (001) (avec $2\theta \approx 11^\circ$) impose un déséquilibre de population entre les deux sites. En effet, si le zirconium et le lanthane se répartissent uniformément, l'intensité de cette raie devient pratiquement nulle.

II. Etude par Microscopie Électronique à Transmission

II.1 Principe

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique permettant la caractérisation et l'observation des matériaux inorganiques en utilisant un faisceau d'électrons accélérés, transmis après avoir traversé un échantillon très mince (typiquement, l'épaisseur ne dépasse pas 100 nm). Les électrons transmis donnent naissance à une image dont la résolution peut atteindre 0,8 Å. Contrairement à la microscopie optique, la résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons mais par les aberrations dues aux lentilles électromagnétiques. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. L'intérêt principal de la microscopie électronique est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire de la diffraction.

Pour les observations, un système de lentilles magnétiques projette l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique. L'imagerie conventionnelle permet de visualiser la morphologie et la microstructure des échantillons (forme et distribution de taille des grains, joints de grains...) et de distinguer les zones amorphes des zones cristallisées. Pour les échantillons cristallins, un autre mode d'utilisation permet de visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon et de mettre en évidence d'éventuels défauts (macle, dislocation, cristallinité) ou même d'étudier le réseau réciproque en retrouvant les paramètres de maille, le système cristallin et les conditions d'extinction.

Une très faible quantité de l'échantillon à analyser est broyée dans un mortier en agate puis dispersée par ultrasons dans l'éthanol absolu. Une goutte de cette suspension est déposée sur une membrane de carbone amorphe ayant comme support une grille de cuivre. La

membrane de carbone facilite l'évacuation des charges et limite donc la dégradation éventuelle du composé. Nous avons utilisé un microscope électronique à transmission (STEM, JEOL2100) avec une tension d'accélération de 200 kV ; la résolution est de 2,3 Å. Cette étude a été effectuée au département des Oxydes et Fluorures de l'IMMM sous la direction de Marie-Pierre Crosnier-Lopez, chargée de recherche CNRS.

II.2 Morphologie de la vitrocéramique ZLAG

Les vitrocéramiques obtenues avec différents temps de traitement ont été étudiées. Nous avons constaté que la proportion de phase cristallisée augmente bien avec le temps du traitement mais nous avons trouvé une forte proportion de zones amorphes, alors qu'aucun pic de cristallisation n'apparaît sur les courbes d'analyse thermique (voir **chapitre II-§ III.2**). Nous avons choisi d'étudier la vitrocéramique ZLAG traitée 5h à 500°C qui semblait la mieux cristallisée (**Figure 5**). Les zones amorphes et cristallisées sont interconnectées, correspondant à une morphologie dite en « éponge ». La micrographie est similaire à celle obtenue par M. Mortier *et al.* [12] pour des vitrocéramiques ZELAG et B. Dieudonné *et al.* [2] pour des vitrocéramiques ZLAG résultant d'une décomposition spinodale (voir **chapitre I-§ I.2.3.2**). Des zones cristallisées possédant la même orientation des franges de diffraction ainsi que des zones vitreuses sont bien observées en proportion comparable [13].

II.3 Reconstitution de maille de la phase cristalline

Une reconstitution de réseau réciproque a été réalisée sur une zone bien cristallisée en tournant autour d'un axe cristallographique correspondant à un paramètre de maille proche de 5,8 Å (nommé arbitrairement b^*). Cette reconstitution, montrée sur la **Figure 6**, a permis d'une part, de reconstituer le plan $(h0l)^*$ à partir de six clichés de diffraction en aire sélectionnée, et d'autre part de proposer une maille orthorhombique de paramètres :

$$a' \approx 5.8 \text{ Å}, b' \approx 5.8 \text{ Å} \text{ et } c' \approx 16.1 \text{ Å}.$$

Deux plans caractéristiques ont été indexés et sont présentés sur la **Figure 7**.

Les conditions d'existence des hkl (même parité sur les 3 indices h , k et l) permettent de proposer le symbole d'extinction $F---$, correspondant aux groupes d'espace suivants : F222 (S.G. 22), Fmm2, Fm2m et F2mm (S.G. 42), Fmmm (S.G. 69). On peut noter ici que la maille orthorhombique déduite de cette étude est tout à fait compatible avec celle obtenue par diffraction des rayons X. En effet, elle peut être obtenue en doublant le paramètre c de la maille monoclinique et en conservant les mêmes paramètres a et b .

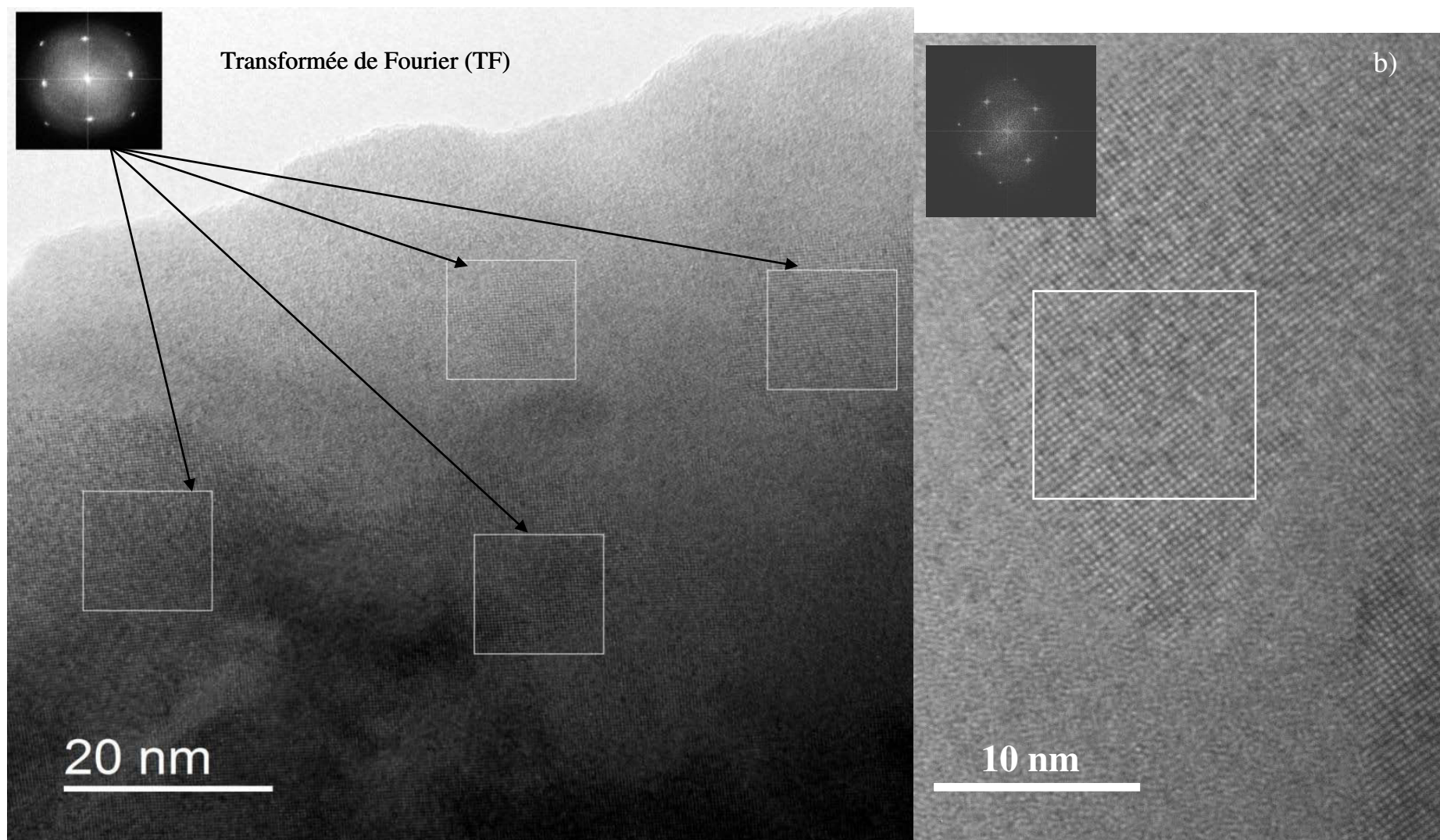


Figure 5: Images de MET de la vitrocéramique transparente ZLAG dopé 1% Eu^{3+} traitée 5h à 500°C. Les transformées de Fourier (TF) correspondent aux zones cristallines encadrées dans les figures (a) et (b).

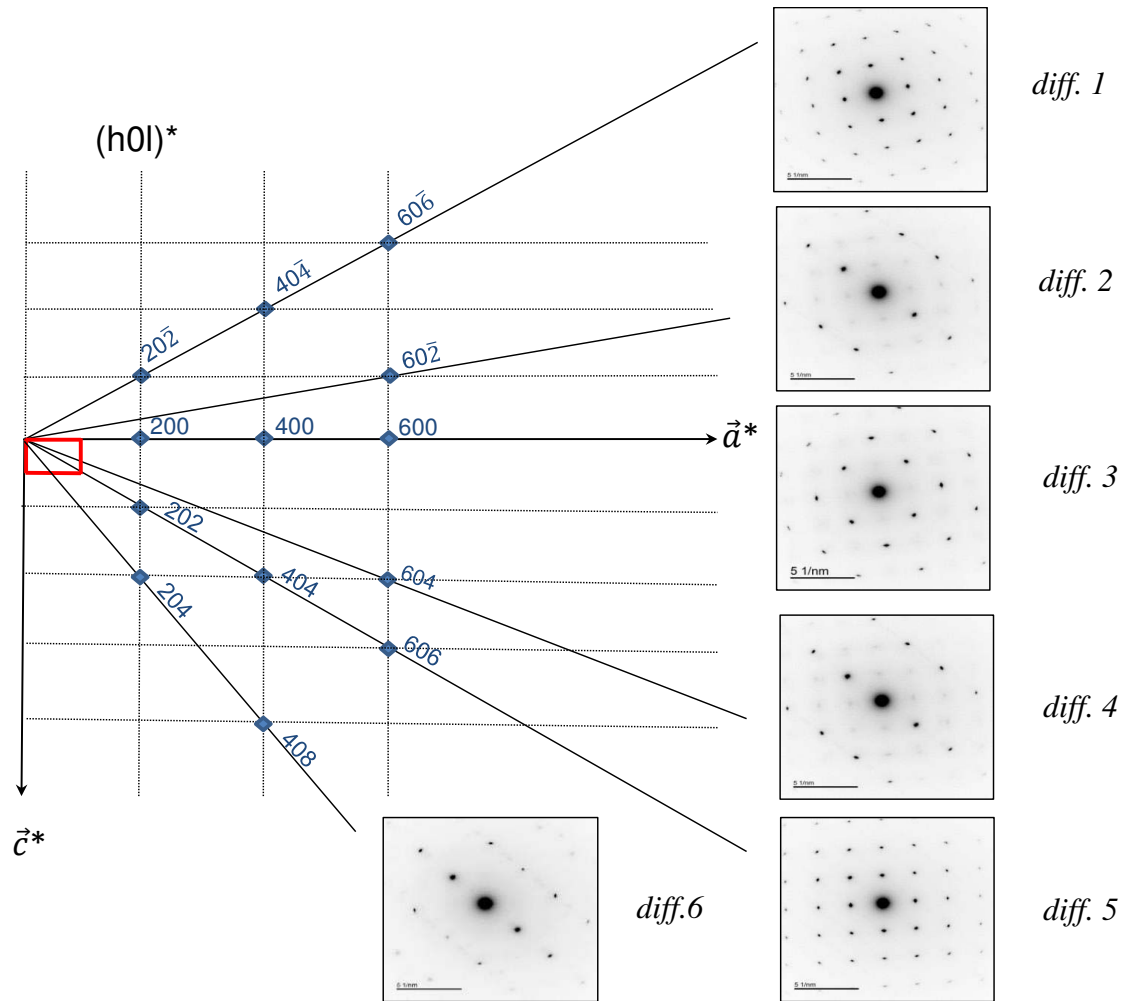


Figure 6: Reconstitution du réseau réciproque d'une zone monocristalline de la vitrocéramique.

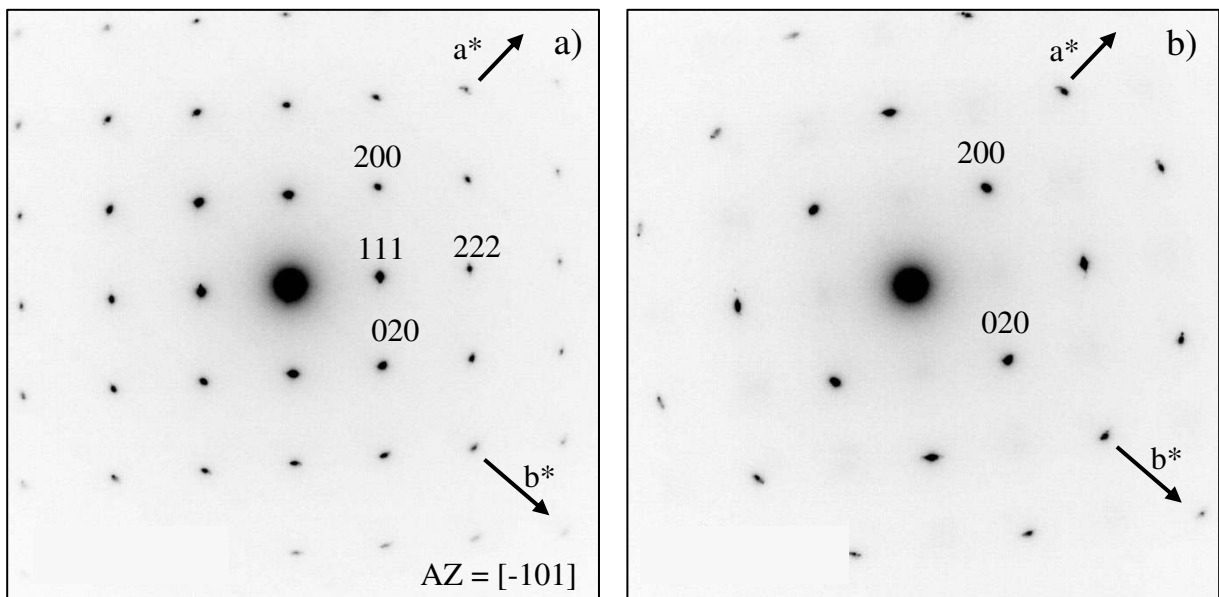


Figure 7: Agrandissement et indexation des clichés de diffraction a) diff.5 et b) diff.3 de la vitrocéramique contenant la phase X.

La **Figure 8** montre les relations structurales entre les mailles monoclinique et orthorhombique, et également la maille cubique ReO_3 ($a' \sim a_0$ et $c' \sim 4a_0$ avec a_0 le paramètre de maille ReO_3). La transformation de la maille monoclinique de type C par doublement du paramètre c implique que la nouvelle maille est de type F. Les relations géométriques entre les deux mailles sont les suivantes :

$$a' = a, b' = b, c' = 2c \times \cos(\beta - 90).$$

On peut alors calculer précisément les paramètres de la maille orthorhombique soit:

$$a' = 5,7923 \text{ \AA}, b' = 5,8024 \text{ \AA}, c' = 16,0830 \text{ \AA}.$$

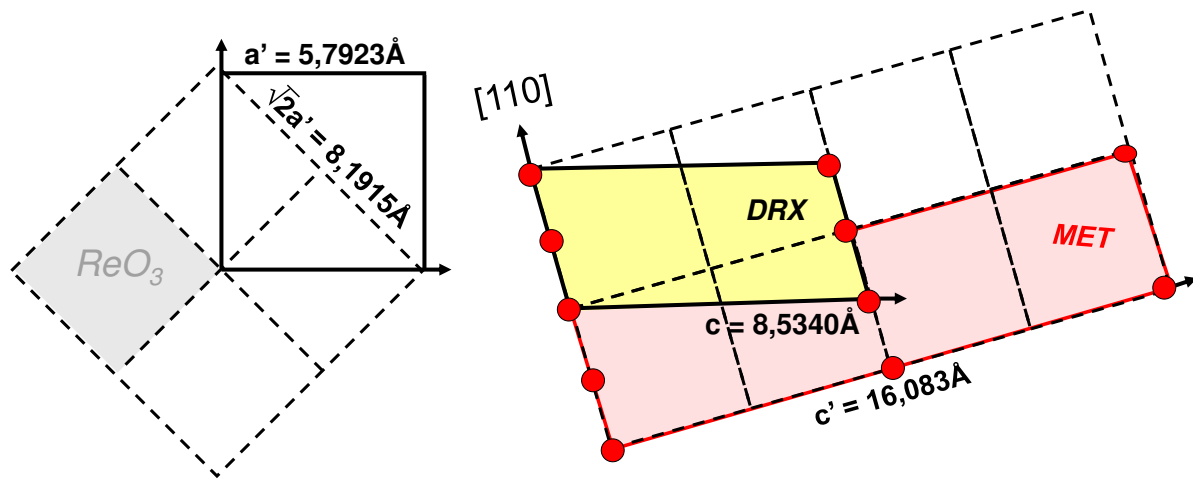


Figure 8: Relations structurales entre la maille cubique type- ReO_3 , les mailles monoclinique et orthorhombique de la phase $X (\text{Zr,Lu})\text{F}_{3+x}$.

II.4 Traitement du spectre de diffraction

Compte tenu de ces nouveaux résultats, le diagramme de diffraction des rayons X a été retraité en considérant la maille orthorhombique. Un affinement en mode full pattern matching a été réalisé dans le groupe d'espace $Fmmm$ (S.G. 69) à l'aide du programme Fullprof (**Figure 9**). Comme dans le cas de la maille monoclinique, toutes les raies sont indexées dans ces conditions, en bon accord avec l'étude menée par microscopie électronique en transmission. Les résultats de l'affinement sont rassemblés dans le **Tableau 4**. Bien que toutes les raies de diffraction soient prises en compte, il faut noter les valeurs élevées des paramètres de reliabilité comparativement aux valeurs habituellement obtenues. On constate que les paramètres de maille sont proches de ceux calculés d'après les relations géométriques entre les mailles monoclinique et orthorhombique.

Puisque les paramètres a et b sont très proches, on peut également considérer une maille quadratique centrée avec $a'' = \sqrt{2}a'$, à la place de la maille orthorhombique de réseau F .

Tableau 4: Résultats de l'affinement par diffraction des rayons X pour la maille orthorhombique.

Groupe d'espace	Fmmm
Paramètres de maille Å	a = 5,7985 (7) b = 5,7933 (8) c = 16,0679 (7)
Paramètres de profil	u = 0,40 (2) v = -0,06 (1) w = 0,011 (1)
R_p	22,0
R_{wp}	15,0
R_{exp}	12,1
χ^2	1,6

Un début d'affinement de type Rietveld [11] a été entrepris. Deux tests ont été réalisés (**Tableau 5**) ; on note que l'affinement est un peu meilleur avec les coordonnées (x,y,z) dans la mesure où y est proche de 0.

Compte tenu des valeurs élevées des facteurs de reliabilité (de l'ordre de 40%) et de l'impossibilité d'affiner simultanément toutes les variables, plusieurs remarques sont nécessaires pour conclure ce travail. Tout d'abord, la solution proposée n'est clairement qu'une approche structurale et que des données de meilleure qualité permettraient de caractériser finement la structure de la phase X. Malheureusement, cette phase est métastable puisqu'une transformation a été observée par ATD à 510°C, ce qui empêche l'obtention de domaines plus grands ou même de monocristaux. D'autre part, il serait intéressant de préciser sa composition chimique et notamment de vérifier qu'aucune ségrégation chimique n'existe entre le verre et la vitrocéramique. Enfin, malgré l'interconnexion des zones amorphes et cristallisées, rien ne prouve que ces zones cristallisées soient parfaitement identiques les unes par rapport aux autres d'un point de vue structural. Ainsi, est-il raisonnable de penser qu'elles adoptent toutes le même groupe d'espace ou une même répartition des cations (atomes qui ont la plus grosse influence au niveau du diagramme de diffraction des rayons X) ? Dans ce cas, la diffraction des rayons X apporte une réponse globale qu'il est impossible de traiter avec un modèle structural unique.

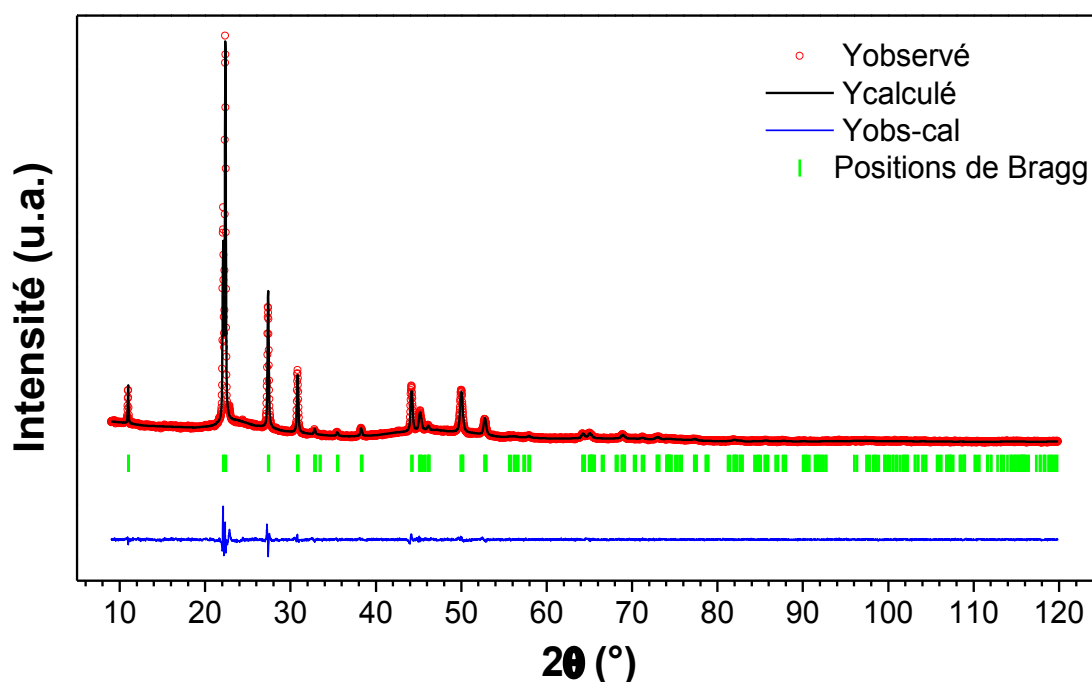


Figure 9: Diffractogrammes de rayons X, expérimental, calculé et différence de la vitrocéramique ZLAG (« full pattern matching »).

Tableau 5: Coordonnées atomiques issues de l'affinement Rietveld de la phase X.

	Atome	Site	x	y	z	Taux d'occ. (%)	B _{eq} (Å ²)
Test n°1	Zr	16n	0,9182(2)	0	0,1577(6)	20,9	1,8
	La	16n				6,2	
	Zr	16n	0,9806(8)	0	0,0846(8)	16,2	1,8
	La	16n				6,2	
Test n°2	Zr	32p	0,8683(1)	0,0831(1)	0,1597(2)	13,0	1,8
	La	32p				2,3	
	Zr	32p	0,9021(2)	0,0342(1)	0,0838(4)	5,8	1,8
	La	32p				4,0	

III. Spectroscopie Raman

Au cours de cette thèse, il nous a paru intéressant de compléter les différentes investigations structurales menées sur les verres fluorés ZLAG par la spectroscopie de diffusion Raman [14]. Cette technique permet en effet d'obtenir des informations sur l'énergie de phonon et la structure du matériau, et aussi de mettre en évidence des modifications dans la dynamique du réseau dans le cas des vitrocéramiques. Elle aussi a été utilisée pour étudier le début de cristallisation dans les verres [15,16].

III.1 Principe de la diffusion Raman

L'effet Raman est un phénomène physique de diffusion inélastique de la lumière. Cet effet fut expérimentalement mis en évidence en 1928 par le physicien indien C. V. Raman qui reçut le prix Nobel de Physique en 1930 pour cette découverte. En diffusion Raman, les émissions observées indiquent les polarisations induites par un faisceau électromagnétique extérieur. Les mouvements de rotation et de vibration entraînent une perturbation du nuage électronique et donc une modulation de la polarisabilité moléculaire.

Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$E_0 = h \nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0} \quad (\text{Equation III.1})$$

avec: h la constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s),

ν_0 et λ_0 la fréquence et la longueur d'onde de la radiation incidente,

c vitesse de la lumière dans le vide (3×10^8 m.s⁻¹).

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et seule une fraction bien plus faible de la lumière est diffusée. Ceci est expliqué dans la **Figure 10** :

- une partie de la lumière est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de même longueur d'onde que la radiation incidente, c'est la **diffusion Rayleigh** ;
- une partie infime des photons incidents est diffusée inélastiquement avec changement de fréquence : c'est la diffusion Raman. Elle correspond à un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière et représente environ un photon Raman pour 10^8 photons incidents.

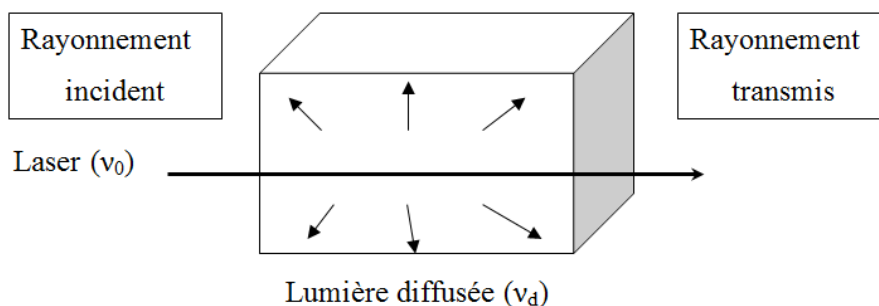


Figure 10: Principe de la diffusion Raman.

La **Figure 11** illustre les mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie $h\nu$.

- Si la fréquence ($\nu_0 - \nu$) du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident ν_0 , il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) : on parle de raie Stokes.
- Si le photon incident est diffusé à une fréquence ($\nu_0 + \nu$), il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et donc gain d'énergie pour le photon) : on parle de raie anti-Stokes.

L'intensité de la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque ν augmente car la population du niveau excité diminue conformément à la loi de Boltzmann. En pratique, on exploite les raies Stokes plus intenses que les anti-Stokes mais dans l'étude présentée ici, nous avons travaillé en anti-Stokes afin d'éviter les recouvrements avec les signaux de luminescence des impuretés de terre rare.

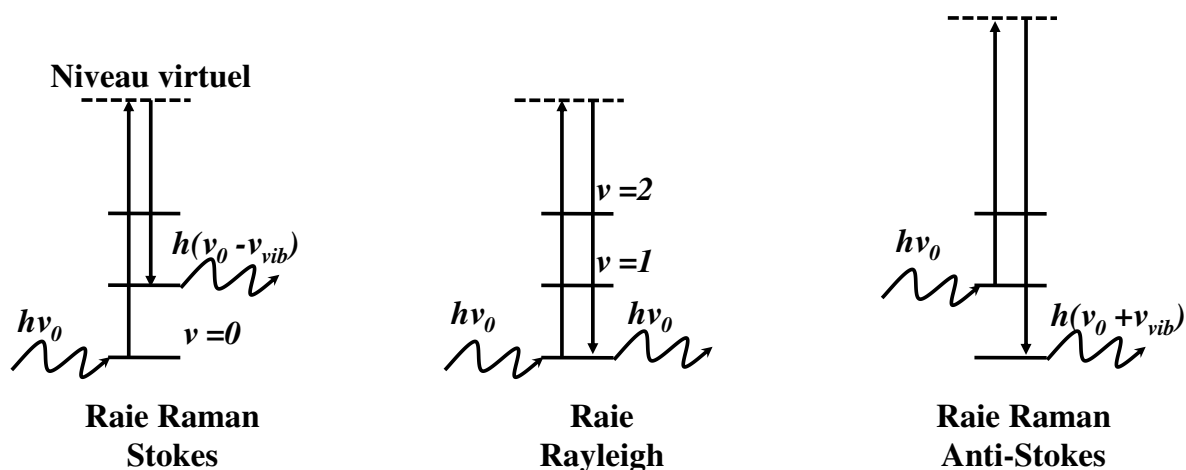


Figure 11: Positions des bandes correspondant respectivement aux diffusions Raman Stokes, anti-Stokes et Rayleigh.

III.2 Partie expérimentale

III.2.1 Enregistrement des spectres

Les mesures Raman ont été effectuées sous la direction du professeur Alain BULOU du département de Physique de l'Etat Condensé (PEC) de l'IMMM sur un spectromètre Horiba/Jobin-Yvon T64000 composé d'un spectrographe en utilisant soit un réseau à 600 tr/mm soit à 1800 tr/mm.

Pour cette étude, la première étape consiste à choisir la longueur d'onde de l'excitatrice appropriée à notre matériau pour éviter les interférences avec les bandes de luminescence des

impuretés. Pour ce faire, nous avons enregistré des spectres Raman en Stokes en mode simple monochromateur avec différentes longueurs d'onde du laser Argon/Krypton ionisé (Innova Spectrum). Les excitations à 457,1 nm, 514 nm, 568,2 nm et 647 nm donnent des bandes de luminescence du Praséodyme (Pr) ou de l'Erbium (Er) comme le montrent les **Figures 12** et **13**. L'utilisation d'un spectromètre avec une excitation dans l'IR à 785 nm donne également des spectres perturbés par les bandes de luminescence.

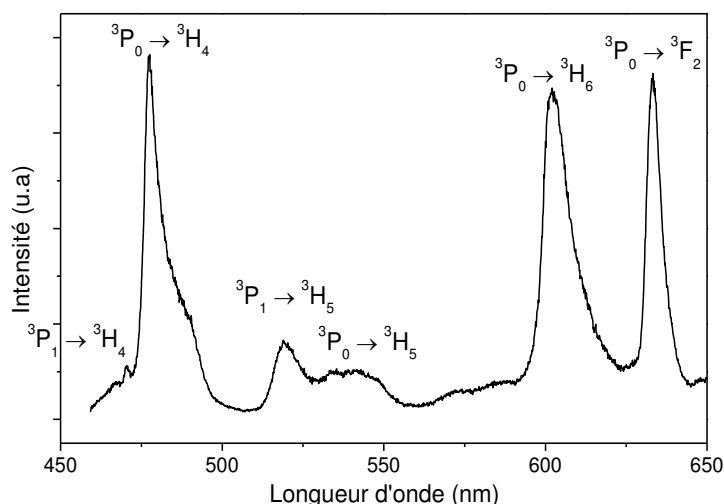


Figure 12: Spectre du verre ZLAG non dopé sous excitation à 457,1 nm montrant la luminescence de Pr^{3+} .

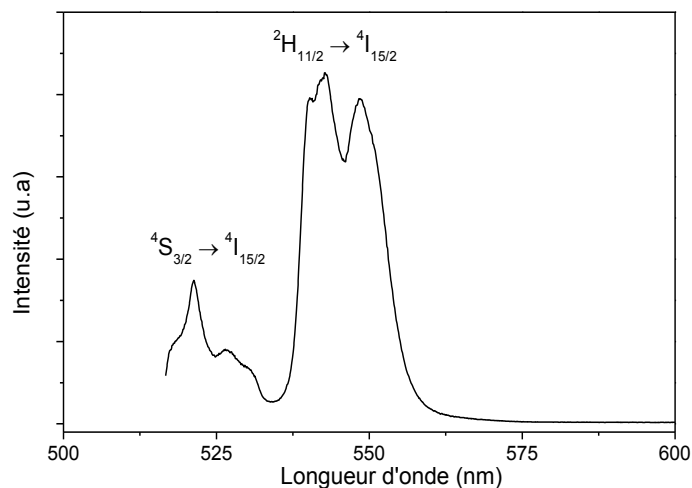


Figure 13: Spectre du verre ZLAG non dopé sous excitation 514 nm montrant la luminescence de Er^{3+} .

Par la suite, nous sommes passés en anti-Stokes en mode triple monochromateur avec une excitatrice à 568,2 nm et une puissance de 50 mW en sortie du filtre. Les spectres ont été enregistrés en configuration polarisée (HH: polarisations incidente et diffusée parallèles et

HV: polarisations incidente et diffusée perpendiculaires). Les intensités relatives HH/HV facilite l'identification des raies qui correspondent à des vibrations totalement symétriques.

III.2.2 Attributions des raies

Afin de décrire les spectres de diffusion Raman, nous avons considéré les interprétations des différents auteurs [16–20] qui ont travaillé sur des matériaux vitreux et cristallisés à base de fluorozirconates.

Les spectres bruts des échantillons de verres et de vitrocéramiques ZLAG et ZLAG-10B sont présentés sur les **Figures 14 et 15**. Les vitrocéramiques nommées VC1 sont traitées en une étape et celles nommées VC2 sont traitées en deux étapes (**Tableau 6**) [21].

Tableau 6: Conditions de traitement et phases présentes pour les vitrocéramiques VC1 et VC2 issues des verres ZLAG et ZLAG-10B.

	VC1		VC2	
	ZLAG	ZLAG-10B	ZLAG	ZLAG-10B
Phases présentes	phase X	phase X + $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$	phase X + $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$	phase X + $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$
Conditions du traitement	500°C, 75 min	439°C, 120 min	415°C, 75 min puis 500°C, 30 min	400°C, 120 min puis 439°C, 120 min

Les spectres présentent tous la même allure. Ils sont caractérisés par une bande vers 60 cm^{-1} appelée "Pic de Bose", caractéristique d'un matériau désordonné. Le pic de Bose est dû principalement à l'effet conjugué du peuplement thermique de Bose-Einstein et de la dépendance de l'intensité de diffusion Raman en λ^{-4} [22]. Afin d'éliminer cet artefact, une correction du facteur thermique a été appliquée (**Figures 16 et 17**) en divisant l'intensité de diffusion par $(1 + n_B)$ où n_B est le facteur de Bose-Einstein défini par:

$$n_B = [\exp(hcw / kT) - 1]^{-1} \quad (\text{Equation III.2})$$

avec: w le nombre d'onde,

h la constante de Plank,

c la célérité de la lumière,

k la constante de Boltzmann ($k = 1,38.10^{-23}\text{ J/K}^{-1}$),

T la température expérimentale en Kelvin.

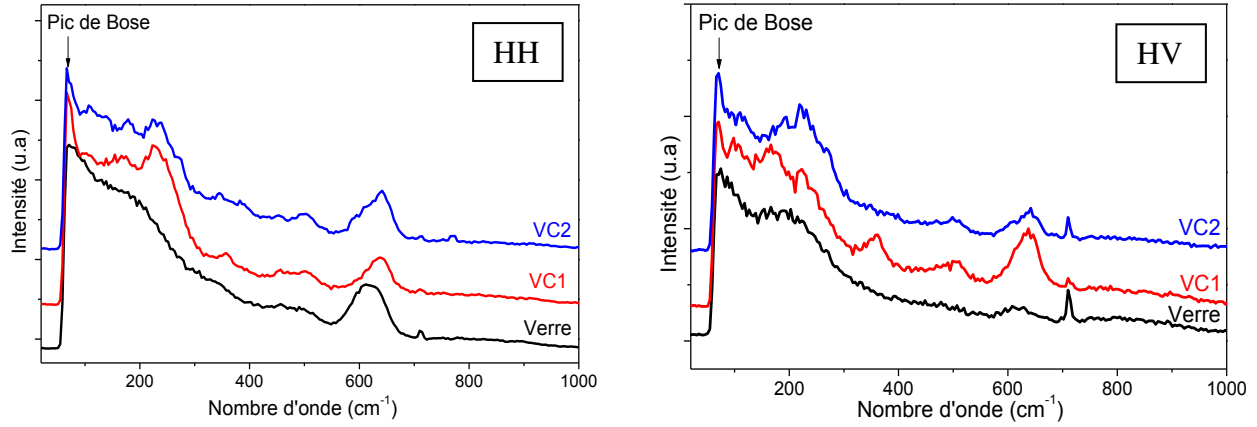


Figure 14: Spectres bruts de diffusion Raman du verre et des vitrocéramiques ZLAG en configuration HH et HV ($\lambda_{exc.} = 568,2 \text{ nm}$).

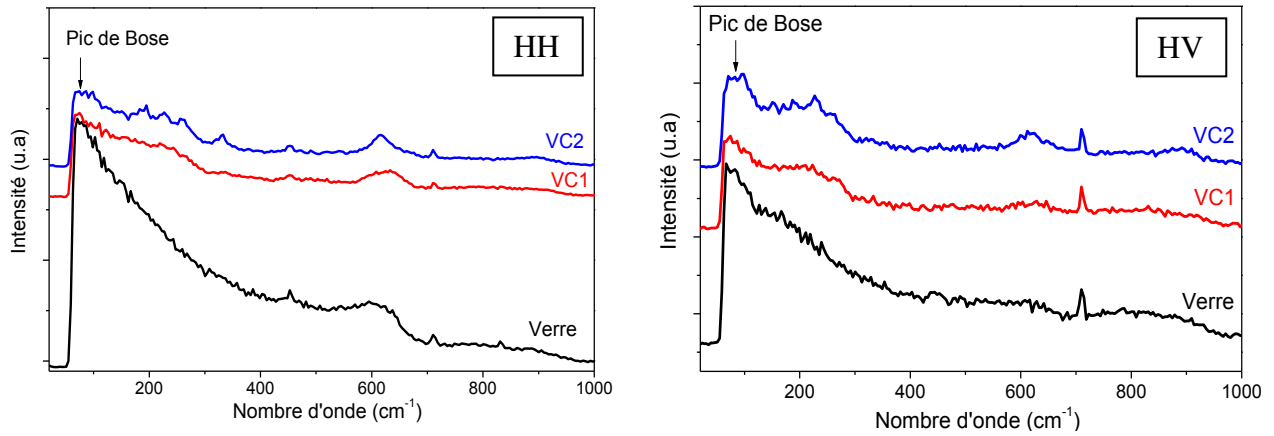


Figure 15: Spectres bruts de diffusion Raman du verre et des vitrocéramiques ZLAG-10B en configuration HH et HV ($\lambda_{exc.} = 568,2 \text{ nm}$).

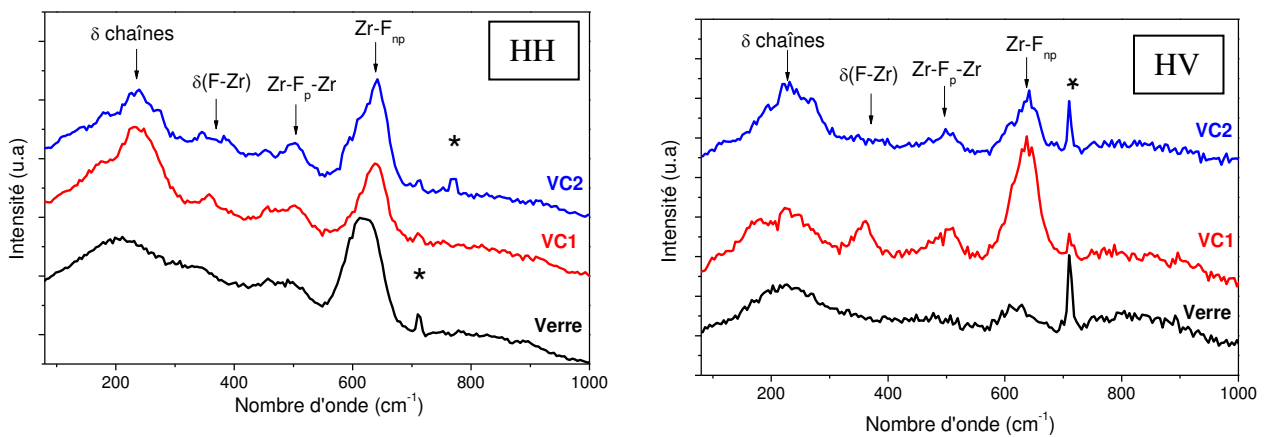


Figure 16: Spectres de diffusion Raman corrigés de l'effet de population pour le verre et la vitrocéramique ZLAG en configuration HH et HV ($\lambda_{exc.} = 568,2 \text{ nm}$).
* raies plasma du laser.

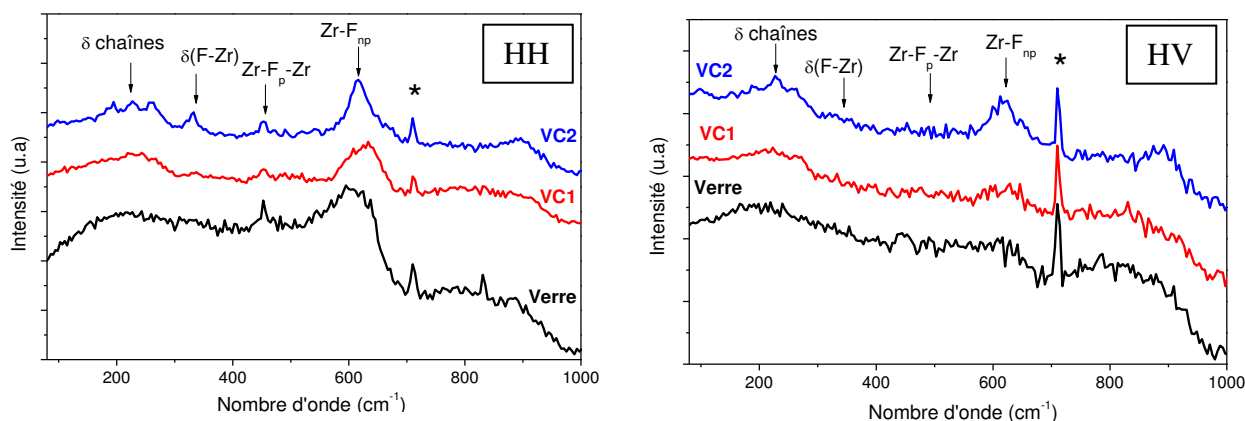


Figure 17: Spectres de diffusion Raman de l'effet de population pour le verre et la vitrocéramique ZLAG-10B en configuration HH et HV ($\lambda_{exc.} = 568,2 \text{ nm}$).
* raies plasma du laser.

Les spectres sont dominés par une bande large vers 630 cm^{-1} typique des composés à base de polyèdres $[\text{ZrF}_n]$ dans le système $\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3$. Elle correspond au mode de fréquence le plus élevé, généralement considéré comme étant l'énergie de phonon de la matrice ; elle est attribuée au mode d'élongation symétrique de la liaison Zr-F_{np} (F_{np} pour Fluor « non pontant ») notée ν^s [20]. Le verre ZLAG-10B contient moins de ZrF_4 que le verre ZLAG: ceci se traduit par un déplacement de cette bande principale de quelques dizaines de cm^{-1} vers les plus faibles fréquences, en accord avec les résultats obtenus par M. Olivier dans l'étude des verres binaires $(100-x)\text{ZrF}_4\text{-xBaF}_2$ [23]. La bande vers 480 cm^{-1} est associée à une vibration symétrique des liaisons $\text{Zr-F}_p\text{-Zr}$ (F_p pour Fluor « pontant ») noté $\nu^s(\text{Zr-F}_p\text{-Zr})$ [17]. À des fréquences plus faibles, la bande vers 220 cm^{-1} non symétrique est attribuée aux vibrations de déformation des chaînes formées par les polyèdres de Zirconium et nommées δ (chaînes). Dans les deux configurations HH et HV, on remarque une modification de l'allure des spectres des vitrocéramiques par rapport aux verres: la bande d'élongation Zr-F_{np} se trouve à plus haute énergie et on voit apparaître un épaulement à plus basse fréquence, comme pour les composés cristallisés α - et β - $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$, interprété comme étant le signe de la présence de deux polyèdres ZrF_n de coordinence différente [16]. Les bandes vers 480, 380 et 220 cm^{-1} deviennent un peu mieux résolues, avec l'apparition nette de deux composantes pour la vitrocéramique ZLAG. Ces deux observations sont cohérentes avec la présence d'une phase cristallisée. Les fréquences observées et leurs attributions sont rassemblées dans le **Tableau 7**.

Tableau 7: Attributions des modes de vibrations actifs en Raman dans les verres ZLAG et ZBLA, la vitrocéramique ZLAG (VC1) et dans quelques composés cristallisés.

Composé	Fréquence (cm ⁻¹)	Vibration associée	C.N. (Zr)	Réf.
Verre ZLAG	630	$\nu^s(\text{Zr-F}_{\text{np}})$		ce travail
	480	$\nu^s(\text{Zr-F}_{\text{p}}\text{-Zr})$		
	380	$\delta(\text{Zr-F})$		
	220	$\delta(\text{chaînes})$		
VC ZLAG	640	} $\nu^s(\text{Zr-F}_{\text{np}})$		
	~600(ép.)			
	500	$\nu^s(\text{Zr-F}_{\text{p}}\text{-Zr})$		
	360	$\delta(\text{Zr-F})$		
	235	$\delta(\text{chaînes})$		
	180 (ép.)			
LaZrF ₇	629	$\nu^s(\text{Zr-F}_{\text{np}})$	6	[20]
LaZr ₂ F ₁₁	613	$\nu^s(\text{Zr-F}_{\text{np}})$	7	[20]
	260			
	226			
α -LaZr ₃ F ₁₅	635	} $\nu^s(\text{Zr-F}_{\text{np}})$	6	[20]
	615(ép.)		7	
	340-500		8	
	160-280			
β -LaZr ₃ F ₁₅	630	} $\nu^s(\text{Zr-F}_{\text{np}})$	6	[20]
	615(ép.)		8	
	560			
	490			
Verre ZBLA	580	$\nu^s(\text{Zr-F}_{\text{np}})$		[23]
	490	$\nu^s(\text{Zr-F}_{\text{p}}\text{-Zr})$		
	400	$\nu^{\text{as}}(\text{Zr-F})$		
	320	$\delta(\text{Zr-F})$		

ép. = épaulement

En conclusion, les verres de fluorozirconate du système $\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3$ sont constitués par des chaînes de polyèdres $[\text{ZrF}_n]$ connectés uniquement par des sommets au contraire du système $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2$ [17] où ils sont liés par des arêtes. La forme des spectres des vitrocéramiques montre également qu'une phase cristallisée est apparue.

IV. Simulation par Dynamique Moléculaire

La dynamique moléculaire (DM) est une méthode de modélisation des structures désordonnées qui intervient souvent en complément de mesures expérimentales (diffraction des RX et des neutrons, EXAFS, RMN du solide, spectroscopie vibrationnelle, spectroscopie

de luminescence...). En effet, elle permet de relier les propriétés microscopiques d'un matériau aux propriétés macroscopiques mesurées expérimentalement.

Les simulations nécessitent de connaître les potentiels d'interaction entre les atomes qui constituent le matériau à simuler. On parle de dynamique moléculaire *ab initio* si le potentiel est calculé à partir des premiers principes de la mécanique quantique et de dynamique moléculaire *classique* si les forces dérivent d'un potentiel fixé empiriquement. C'est la seconde méthode qui est utilisée ici car elle s'applique bien aux liaisons ioniques, ce qui est le cas pour les fluorures.

IV.1 Principe de base

La dynamique moléculaire consiste à générer les trajectoires d'un ensemble fini d'atomes en intégrant numériquement les équations classiques du mouvement. On considère chaque atome comme une masse ponctuelle dont le mouvement temporel est déterminé par l'ensemble des forces exercées par tous les atomes. L'intervalle de temps Δt entre deux calculs est de l'ordre de la femto-seconde (soit 10^{-15} s), bien inférieur à la période d'un mouvement atomique [24]. Le résultat de l'intégration donne les positions et les vitesses des atomes au cours du temps.

Pour débiter une simulation, il faut donner un ensemble réaliste de N positions atomiques et appliquer ensuite les lois d'évolution afin de calculer l'ensemble statistique de configurations reproduisant la structure du matériau que l'on veut étudier. Cet ensemble servira à déterminer les propriétés du système en évaluant leur moyenne sur l'ensemble des configurations calculées.

Soit un ensemble de N atomes i de vecteur de position \vec{r}_i ; la force \vec{F}_i exercée sur l'atome i par les (N-1) autres atomes est la somme des forces d'interaction $\vec{f}_{ij}(r_{ij})$ entre les paires d'atomes i et j distants de r_{ij} et est donnée par la formule suivante:

$$\vec{F}_i = \sum_j \vec{f}_{ij}(r_{ij}) \quad (\text{Equation IV.1})$$

À partir de la force \vec{F}_i , on détermine la position de l'atome i en utilisant l'équation du mouvement de Newton:

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} \quad (\text{Equation IV.2})$$

avec: m_i la masse de l'atome i,

\vec{a}_i, \vec{v}_i les vecteurs accélération et vitesse de l'atome i.

IV.1.1 Algorithme d'intégration des équations de Newton

La discrétisation du temps implique la nécessité d'un algorithme de calcul afin d'intégrer les équations de Newton. Pour connaître la position $r(t)$ d'un atome au cours du temps, on utilise un développement en série de Taylor des positions à $(t - \Delta t)$ et $(t + \Delta t)$. L'algorithme le plus simple pour évaluer la série est celui de Verlet [25]. Divers algorithmes de Verlet existent (simple [26], « leapfrog » ou « saute-mouton » [27], velocity [28]) ; le plus simple des algorithmes est défini par :

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + a(t)\frac{\Delta t^2}{2} - O\Delta t^3 \quad (\text{Equation IV.3})$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + a(t)\frac{\Delta t^2}{2} + O\Delta t^3 \quad (\text{Equation IV.4})$$

L'addition des deux expressions conduit à :

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 \quad (\text{Equation IV.5})$$

On remarque que cet algorithme ne nécessite pas l'évaluation des vitesses ; de plus, on ne calcule qu'une seule fois les forces agissant sur les particules par itération, ce qui présente un gain de temps de calcul important. Les vitesses peuvent cependant être estimées en utilisant les positions calculées à $(t - \Delta t)$ et $(t + \Delta t)$.

$$v(t) \approx \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (\text{Equation IV.6})$$

L'algorithme de Verlet a le défaut d'accorder plus d'importance aux positions qu'aux vitesses. Il génère des erreurs assez rapidement et ne parvient pas à assurer une stabilité aux systèmes étudiés ; il donne les positions à l'instant $t + \Delta t$ et les vitesses à l'instant t . Afin de remédier à ce problème, des versions modifiées de l'algorithme de Verlet ont été mises au point [29].

IV.1.2 Choix du potentiel d'interaction

Afin de calculer les positions et les vitesses des atomes, on doit connaître les forces inter-atomiques et donc les potentiels dont elles dérivent. La force $f_{ij}(r_{ij})$ exercée par l'atome j sur l'atome i est donnée par:

$$f_{ij}(r_{ij}) = -\nabla V_{ij}(r_{ij}) \quad (\text{Equation IV.7})$$

où $V_{ij}(r_{ij})$ est le potentiel d'interaction entre les atomes i et j .

Dans la littérature, il existe différents modèles de potentiel pour simuler les matériaux amorphes. Les premières simulations de verres par dynamique moléculaire ont été effectuées par Rahman *et al.* [30] sur le système LiF-BeF₂ fondu avec un potentiel de type Born-Mayer-Huggins (BMH) [31]. C'est un potentiel à deux corps comprenant un terme coulombien et un

terme de répulsion de type exponentiel lié à la taille des atomes et des corrections d'ordre supérieur. Les simulations réalisées en utilisant ce modèle ont montré une cohérence avec les données expérimentales de diffraction des rayons X.

Notre objectif dans cette partie est d'utiliser la dynamique moléculaire pour générer un ensemble de configuration pour les verres étudiés. Nous avons choisi le potentiel BMH puisque nous travaillons avec des fluorures. Ce potentiel s'écrit sous la forme suivante:

$$V_{ij}(r_{ij}) = b \left(1 + \frac{q_i}{n_i} + \frac{q_j}{n_j} \right) \exp \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r_{ij}}{\rho_{ij}} \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \quad (\text{Equation IV.8})$$

où r_{ij} représente la distance entre les atomes i et j ; q_i et q_j sont les charges ioniques, n_i et n_j le nombres d'électrons de valence, e la charge de l'électron, ϵ_0 la permittivité du vide et b un paramètre qui influe sur la profondeur du puits. Les valeurs des constantes sont :

$$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2(\text{J.m})^{-1}, e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}, b = 0,19 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Les rayons des atomes σ_i sont des paramètres ajustables ; ρ_{ij} est un paramètre de souplesse empirique ; la valeur moyenne pour les fluorures est $\rho_{ij} = 0,3 \text{ (\AA)}$ [31].

Le **Tableau 8** rassemble les données utiles pour les simulations des verres ZLAG et ZBLA.

Tableau 8: Paramètres du potentiel BMH utilisés pour la simulation des verres et composés cristallisés.

Atome	q	n	$\sigma \text{ (\AA)}$	Réf.
Zr	+4	8	1,56	[31]
La	+3	8	1,75	[31]
Al	+3	8	1,33	[32]
Ga	+3	8	1,35	[33]
Yb	+3	8	1,61	[31]
Ba	+2	8	1,80	[31]
F	-1	8	1,24	[31]

IV.1.3 Condition aux limites périodiques et configurations initiales

Généralement, les calculs de dynamique moléculaire sont effectués sur des systèmes contenant quelques milliers d'atomes. Dans le cas de petites boîtes, ce qui sera le cas pour les simulations présentées, les effets de « bords » sont non négligeables alors qu'on s'intéresse essentiellement à la structure du matériau massif. Quand un atome « sort » de la boîte par une face, il est immédiatement remplacé par son équivalent par les translations de réseau P et « rentre » dans la boîte par la force opposée. On supprime donc les effets artificiels de « surface » de la boîte en utilisant les conditions aux limites périodiques (**Figure 18**) [34].

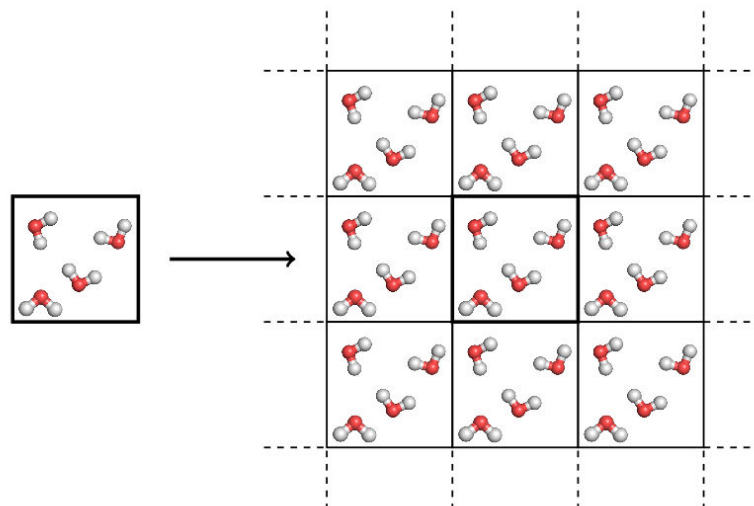


Figure 18: Conditions aux limites périodiques utilisées pour éliminer les effets de bords. La cellule en trait gras correspond à la boîte utilisée pour les calculs.

Le choix d'une configuration initiale, indispensable pour une simulation, doit faire l'objet d'une attention particulière. Si la configuration de départ est très éloignée de la configuration à l'équilibre, on risque d'engendrer des forces de répulsion importantes (si deux atomes sont très proches) ce qui peut conduire à des systèmes encore plus éloignés de l'équilibre. Lorsque la composition du verre est proche de celle d'un composé cristallisé connu, il est préférable de partir des positions de ce composé. Dans le cas opposé, on fait un tirage au sort des positions. Le verre ZLAG recristallisant dans la phase X unique, il nous a semblé logique de partir de cette phase, même si les positions atomiques ne sont pas connues précisément. Pour le verre ZBLA, nous avons choisi d'effectuer un tirage au sort, bien que la composition du verre soit proche de celle du composé $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$ (**Tableau 9**).

Tableau 9: Comparaison des nombres d'atomes pour le verre ZBLA et $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$ (le nombre d'atome de Ba est fixé).

	Ba	Zr	La	Al	F
$\text{BaZr}_2\text{F}_{10}$	34	68	0	0	340
ZBLA	34	57	5	4	323

On doit donner à chaque atome une vitesse initiale pour démarrer le calcul (et avoir les positions initiales à $t = 0$ et $t = \Delta t$). Ces vitesses dans chacune des directions x, y et z sont choisies aléatoirement à partir d'une distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à la température T fixée pour la simulation.

$$v_{i\alpha} = \sqrt{\frac{k_B T}{m_i}} R_{i\alpha}, \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \frac{3}{N} k_B T \quad (\text{Equation IV.9})$$

$R_{i\alpha}$ est un nombre aléatoire tiré au sort à partir d'une distribution gaussienne, $\alpha = x, y$ ou z , k_B la constante de Boltzmann. N est le nombre d'atomes composant le système.

Pour obtenir la structure d'un verre à partir d'une configuration cristalline, les étapes suivantes sont nécessaires:

- ✓ amorphisation à haute température (3000 K) : durée de 22,5 ps
- ✓ relaxation à 3000 K: durée de 10 ps
- ✓ trempe jusqu'à la température ambiante (300 K) : vitesse de 120K/ps
- ✓ relaxation à 300 K: durée de 22,5 ps

La température élevée choisie pour l'amorphisation permet d'une part d'augmenter la vitesse de déplacement des atomes pour atteindre plus rapidement une configuration à l'équilibre à l'état liquide et d'autre part d'avoir une agitation thermique suffisante pour détruire l'ordre à moyenne et longue distance. Le calcul est le même si on part de positions aléatoires, sauf qu'il n'y a pas à proprement parlé d'étape d'amorphisation.

IV.2 Outils d'analyse

La simulation conduit à l'obtention d'un ensemble de configurations représentant la structure du verre. Parmi les grandeurs permettant de décrire l'organisation des atomes, il y a les fonctions de distribution des paires d'atomes i, j . Les distributions cumulées $n_{ij}(r)$ permettent de déterminer la coordinence pour la première couche et les fonctions de distribution radiale $g_{ij}(r)$ montrent l'organisation des atomes les uns par rapport aux autres.

IV.2.1 Fonction de distribution radiale

Les fonctions de distribution de paire $g_{ij}(r)$ (en anglais Radial Distribution Function ou RDF) renseignent sur la probabilité de trouver un atome de type j à une distance r d'un atome de type i . Ces fonctions sont calculées à l'aide de l'expression:

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_j} \frac{d \langle N_{ij} \rangle}{4\pi r^2 dr} \quad (\text{Equation IV.10})$$

où N_j est le nombre total d'atomes de type j contenus dans la boîte de simulation de volume V , $d \langle N_{ij} \rangle$ est le nombre d'atome de type j situés dans une coquille sphérique d'épaisseur dr à la distance r de l'atome i (c'est une moyenne temporelle). La fonction de distribution radiale

montre un premier pic qui correspond à la première sphère de coordination. Son rayon est déterminé par la position du premier minimum dans cette fonction [35].

Dans le cas des systèmes cristallins, on voit des pics à plus longue distance. Dans le cas des systèmes désordonnés, seul le pic correspondant à la première sphère est visible (ordre à courte distance) ; les autres pics sont beaucoup plus étalés et disparaissent totalement à longue distance.

IV.2.2 Fonction de distribution cumulée

Les fonctions de distributions cumulées $n_{ij}(r)$ (en anglais Cumulative Distribution Function ou CDF) représentent la somme des atomes contenus dans une sphère de rayon r . Elles s'écrivent sous la forme suivante:

$$n_{ij}(r) = \int_0^r d < N_{ij}(r') > = \int_0^r \rho_j g_{ij}(r') 4\pi r'^2 dr' \quad \text{avec} \quad \rho_j = \frac{V}{N_j} \quad (\text{Equation IV.11})$$

Cette fonction permet de calculer la coordinence à la première couche d'atomes autour de l'atome origine en intégrant jusqu'à une distance r_o correspondant au minimum de la fonction $g_{ij}(r)$.

Nous avons utilisé un programme approprié et écrit en Fortran par John Kieffer. Ce logiciel est adapté à l'utilisation d'un terme à deux corps dans l'expression du potentiel d'interaction. Le calcul des interactions coulombienne à longue portée est réalisé en utilisant la sommation d'Ewald [36]. Comme nous disposons du code source du programme, nous pouvons faire des modifications et donc l'adapter à nos besoins. D'autres logiciels sont disponibles (MOLDY [37], DL-POPLY [38], AMBER [39]...).

IV.3 Résultats des structures simulées

IV.3.1 Test du potentiel sur les composés cristallisés

Les potentiels issus de la littérature ont été testés sur des phases cristallisées du système $\text{ZrF}_4\text{-LnF}_3$ dont les structures sont connues. La maille cristalline est dupliquée afin d'avoir une boîte la plus proche d'une forme cubique. Les structures sont relaxées à 300K pendant 10 000 Δt .

IV.3.1.1 β -LaZr₂F₁₁

β -LaZr₂F₁₁ est un composé de maille orthorhombique ; la structure est constituée de polyèdres ZrF₇ et LaF₈ reliés entre eux par leurs sommets. Les paramètres de la simulation sont donnés dans le **Tableau 10**.

Tableau 10: Paramètres de simulation et coordinence des cations (C.N.) dans le composé β -LaZr₂F₁₁ avant et après relaxation.

		β -LaZr ₂ F ₁₁
Paramètres de maille [40]		a = 7,785 Å b = 10,086 Å c = 11,103 Å
Dimensions et volume de la boîte		3a-2b-2c V = 10461,6 Å ³
Nombre d'atomes	Zr	96
	La	48
	F	528
	total	672
C.N. de Zr	initial	7
	relaxé	7
C.N. de La	initial	8
	relaxé	8

Les fonctions de distributions des paires Zr-F et La-F sont rassemblées dans la **Figure 19**. Les coordinences des cations sont inchangées. On note une faible surestimation de la distance La-F (2,45 Å contre 2,43 Å dans la structure de départ).

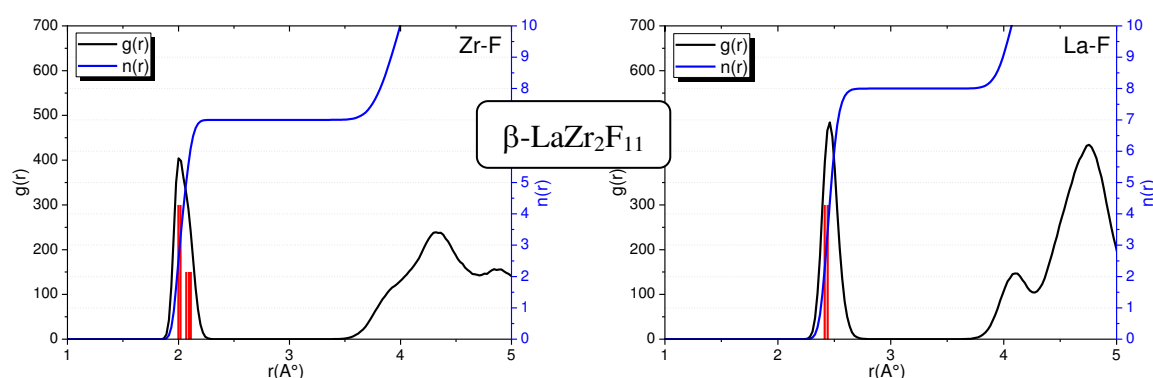


Figure 19: Fonctions de distribution des paires Zr-F et La-F pour le composé β -LaZr₂F₁₁. Les histogrammes des distances de la structure avant relaxation apparaissent en rouge.

IV.3.1.2 $\text{LnZr}_3\text{F}_{15}$

Les structures de $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ de maille orthorhombique et $\beta\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$ de maille hexagonale sont connues. Selon les auteurs [8], la structure de $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ est une association de polyèdres ZrF_7 , LaF_9 et d'octaèdres ZrF_6 connectés par leurs sommets. La structure de $\beta\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$ consiste en un réseau d'octaèdres ZrF_6 et de polyèdres $(\text{Zr}, \text{Yb})\text{F}_8$ connectés par leurs sommets. Les paramètres de la simulation sont donnés dans le **Tableau 11**. Dans $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$, le taux d'occupation d'un site de Zr étant inférieur à 1 (4f) ; un tirage au sort est donc effectué. Dans $\beta\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$, Yb et Zr occupent un même site (18e) avec un taux d'occupation inférieur à 1 ; deux simulations ont été lancées, l'une avec tirage aléatoire des cations, l'autre avec une mise en ordre de façon à éviter que deux atomes de Yb soient premiers voisins.

Tableau 11: Paramètres de simulation et coordinence des cations (C.N.) dans les composés $\text{LnZr}_3\text{F}_{15}$ avant et après relaxation. (α = orthorhombique, β = hexagonale).

Composé		$\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ [8]	$\beta\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$ [5]	
Paramètres de maille		a = 15,721 Å b = 16,299 Å c = 8,438 Å	a = b = 12,3466 Å c = 11,2288 Å	
Dimensions et volume de la boîte		a-b-2c V = 4324,2 Å ³	2a-2b-2c V = 11859,0 Å ³	
Nombre d'atomes	Zr	48	144	
	Ln	16	48	
	F	240	720	
	total	304	912	
Cations Ln, Zr		ordonnés	ordonnés	désordonnés
C.N. Zr	initial (moyenne)	6,7 et 8 (7)	6 et 8 (7,33)	
	relaxé	(7)	7,33	~7,5
C.N. La	initial	9	8	8
	relaxé	9	8	~8

Les fonctions de distributions des paires Zr-F et La-F du composé $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ sont rassemblées dans la **Figure 20**. On constate un bon accord entre la fonction de distribution radiale des paires Zr-F de la structure relaxée et l'histogramme des distances de la structure obtenue d'après les données RX. Dans la structure relaxée, il y a 40% de ZrF_6 , 21% de ZrF_7 , 38% de ZrF_8 et 2% de ZrF_9 , ce qui donne une coordinence moyenne de 7 pour Zr, identique à celle de la structure de départ. Pour les polyèdres de La, la coordinence reste en moyenne égale à 9, avec des distances un peu plus grandes que celles de la structure avant relaxation.

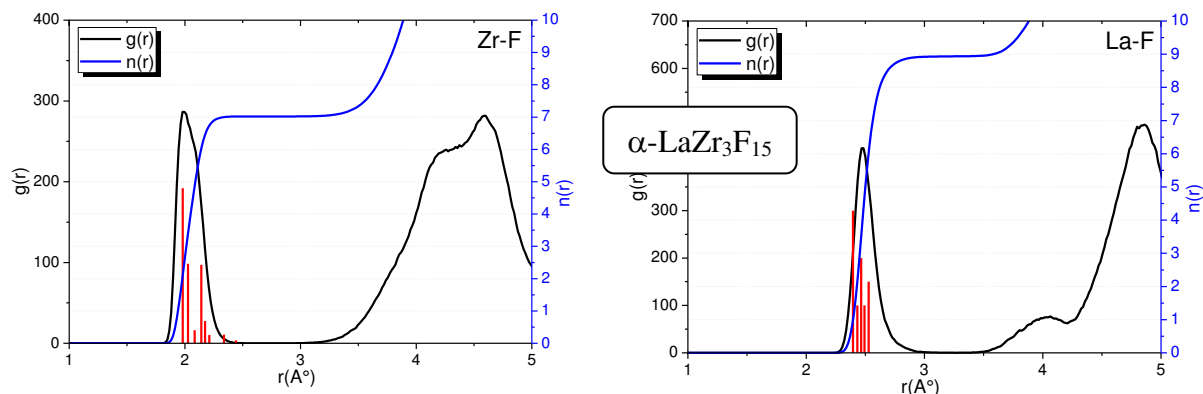


Figure 20: Fonctions de distribution des paires Zr-F et La-F de $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$. Les histogrammes des distances de la structure avant relaxation apparaissent en rouge.

Les fonctions de distribution des paires Zr-F et Yb-F du composé $\beta\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$ sont rassemblées dans la **Figure 21**.

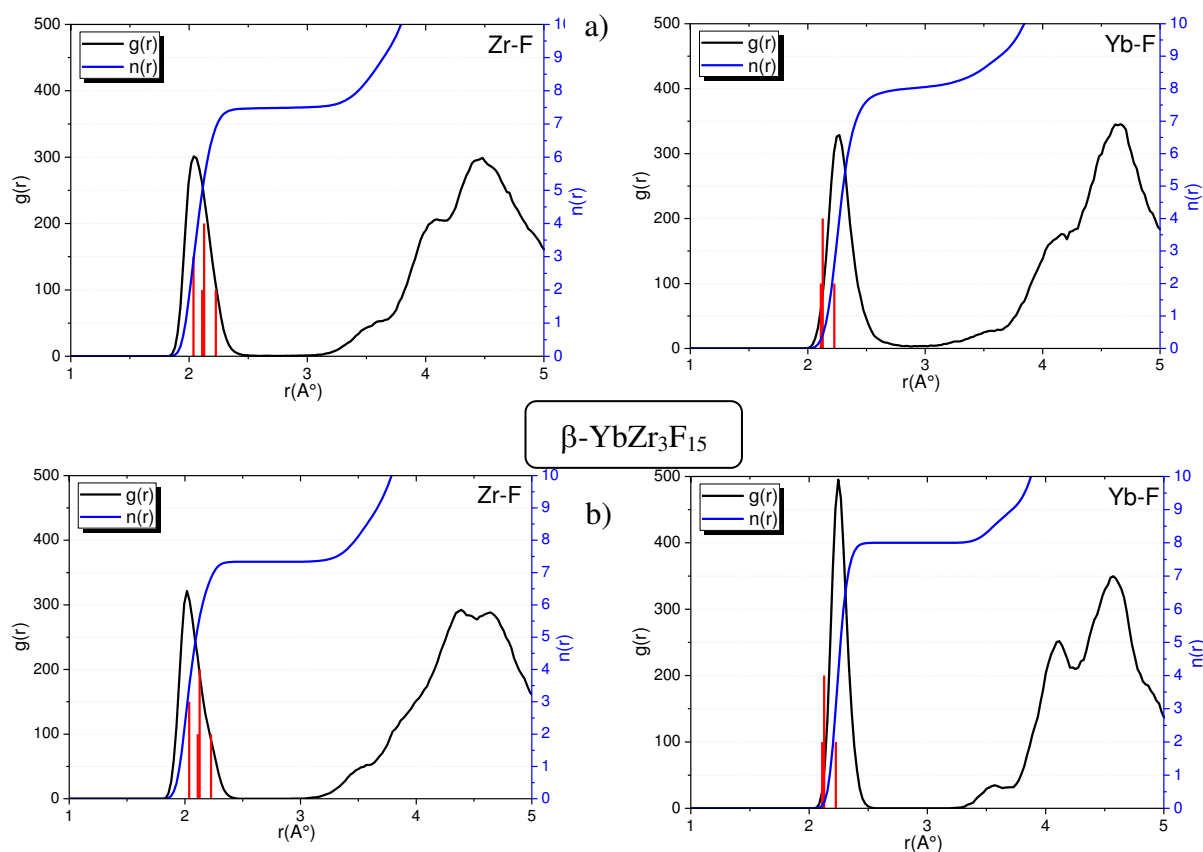


Figure 21: Fonctions de distribution des paires Zr-F et Yb-F de $\beta\text{-YbZr}_3\text{F}_{15}$ avec les cations **a)** désordonnés **b)** ordonnés. Les histogrammes des distances de la structure avant relaxation apparaissent en rouge.

Au contraire de la structure avant relaxation où les distances M-F (M = Zr, Yb) ont un caractère hybride, les distances Yb-F et Zr-F deviennent distinctes, en accord avec les tailles respectives des cations. Comme attendu, le désordre cationique augmente la coordinence de Zr qui passe de 7,33 à 7,5. La coordinence de Yb est inchangée, mais la distribution des distances Yb-F devient plus large.

IV.3.1.3 LnZrF₇

Parmi les composés LnZrF₇ connus de maille monoclinique, seule la structure de SmZrF₇ a été totalement résolue. On trouve dans la littérature deux structures : celle de Poulain *et al.* [7] et celle de Grandejus *et al.* [41] où la principale différence est le doublement du paramètre a de la maille. La structure contient des octaèdres isolés ZrF₆ et des polyèdres LaF₈ connectés par une arête. Nous avons effectué les simulations de SmZrF₇ avec les deux types de maille. Les paramètres de la simulation sont donnés dans le **Tableau 12**.

Tableau 12: Paramètres de simulation et coordinence des cations C.N. dans les composés LnZrF₇ de maille monoclinique, avant et après relaxation.

Composé		LaZrF ₇		SmZrF ₇		YbZrF ₇	
Paramètres de maille		d'après [3]	estimé	d'après [7]	d'après [41]	d'après [3]	estimé
		a=6,353Å b=5,849Å c=8,424Å β=102,96°	a=11,768Å b=5,861Å c=9,290Å β=107,79°	a=6,154Å b=5,739Å c=8,299Å β=102,89°	a=11,399Å b=5,751Å c=9,153Å β=107,43°	a=5,950Å b=5,613Å c=8,074Å β=103,40°	a=11,021Å b=5,625Å c=8,905Å β=108,14°
Dimensions et volume de la boîte		4a-4b-3c 14642,4Å ³	2a-4b-3c 14642,4Å ³	4a-4b-3c 13715,6Å ³	2a-4b-3c 13715,6Å ³	4a-4b-3c 12591,4Å ³	2a-4b-3c 12591,4Å ³
Nombre d'atomes	Zr	96		96		96	
	Ln	96		96		96	
	F	672		672		672	
	total	864		864		864	
C.N. Zr	initial	6		6		6	
	relaxé	8	6	8	6	8	6
C.N. Ln	initial	8		8		8	
	relaxé	6	8	6	8	6	8

La **Figure 22** montre les fonctions de distribution de paires obtenues. On voit que la structure proposée par Poulain *et al.* [7] est erronée puisque les coordinences des cations avant et après relaxation de la structure sont inversées : la coordinence de Zr passe de 6 à 8 et celle de Sm passe de 8 à 6. À l'inverse, la concordance des distances et des coordinences pour la maille proposée par Grandejus *et al.* [41] permet à la fois de valider cette structure et les paramètres du potentiel.

Les structures de LaZrF_7 et YbZrF_7 ont été relaxées dans la grande maille dont les paramètres sont obtenus en considérant les rapports des paramètres de maille identiques à ceux de SmZrF_7 et en gardant la densité égale à celle de la petite maille (ce qui permet d'estimer l'angle β) (voir **Tableau 12**). La **Figure 23** montre les fonctions de distribution de paires obtenues. Comme pour SmZrF_7 , la structure reste stable au niveau des polyèdres de coordination : 6 pour Zr et 8 pour La et Yb.

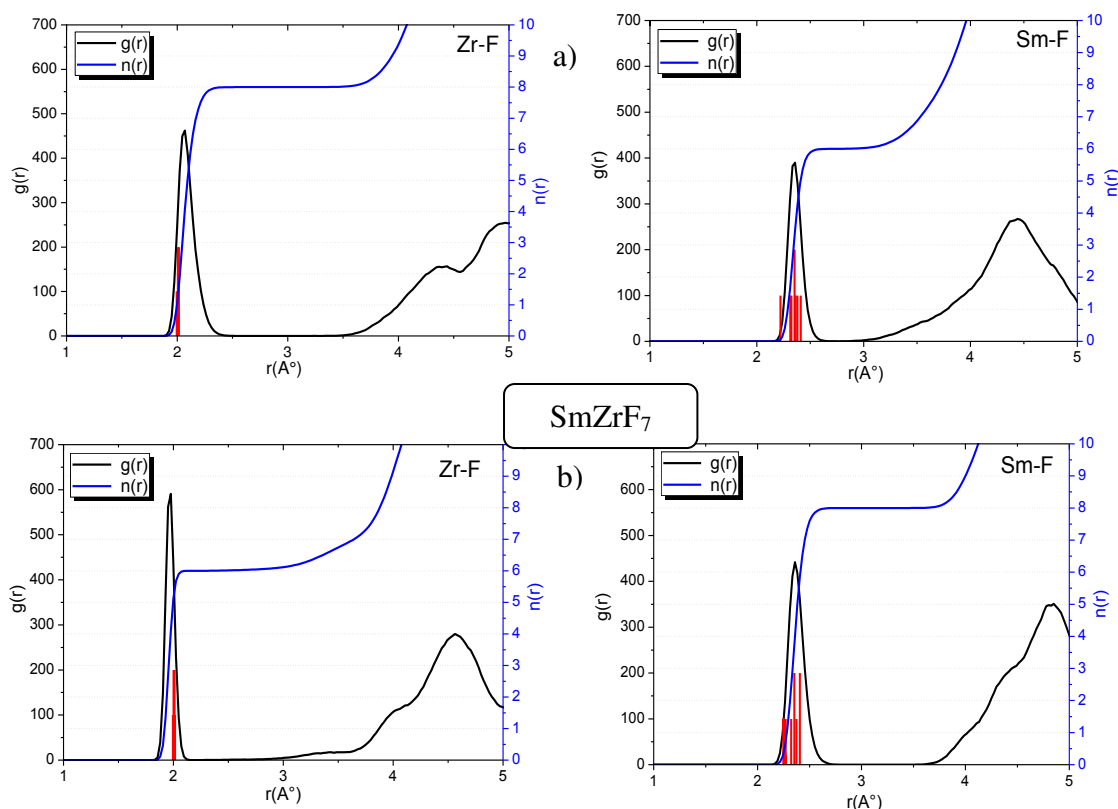


Figure 22: Fonctions de distribution radiale et cumulée de SmZrF_7 après relaxation à 300K avec **a)** les paramètres donnés par Poulain [3] et **b)** ceux de Grandejus [41].

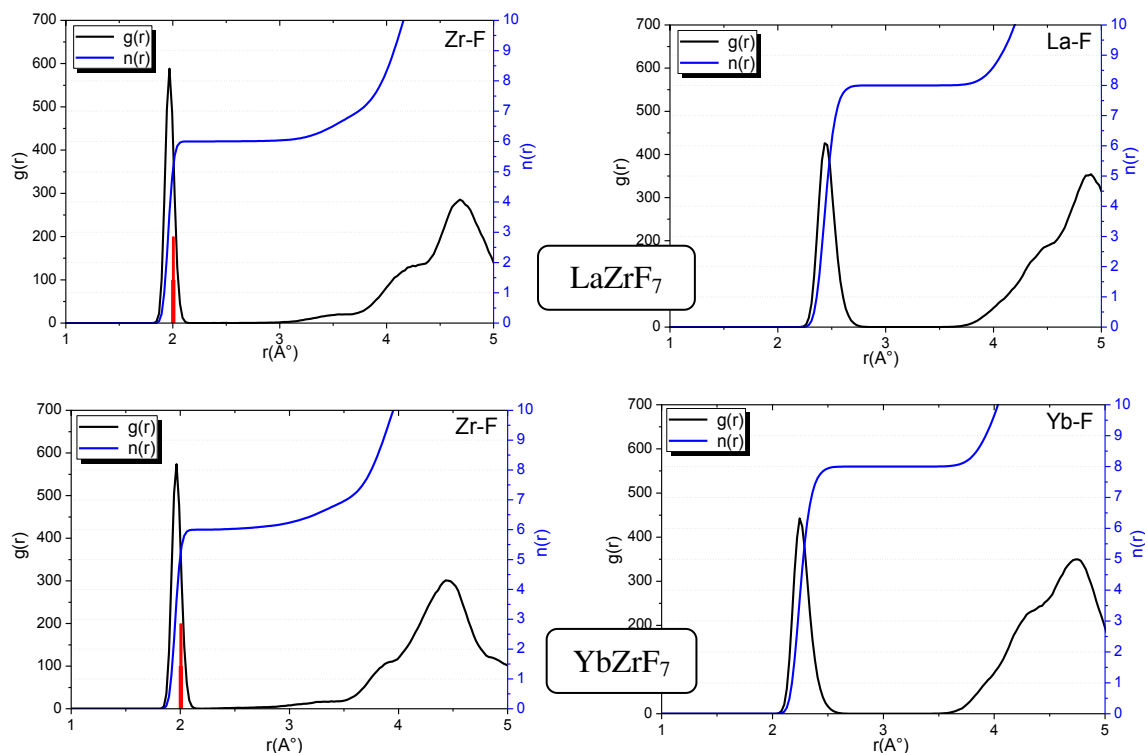


Figure 23: Fonctions de distribution radiale et cumulée de LaZrF_7 et YbZrF_7 après relaxation à 300K dans une maille isotype de celle de *Grandejus*. Les histogrammes des distances Zr-F de la structure avant relaxation apparaissent en rouge.

IV.3.1.4 Phases cubiques $(\text{Zr,Ln})\text{F}_{3+x}$

Quelques phases cubiques de formulation $(\text{Ln,Zr})\text{F}_{3+x}$ ont été répertoriées ; il s'agit de YbZrF_7 [4], $\text{Yb}_{0,2}\text{Er}_{0,8}\text{F}_{3,5}$ [6] et $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$ [8]. La phase $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$ est obtenue uniquement en faisant recristalliser un verre ZL (60ZrF₄-40LaF₃ en mol%) [20] ou ZLA (62,5 ZrF₄-35LaF₃-2,5 AlF₃ en mol%) [42]. Il s'agit donc d'une phase métastable comme d'ailleurs YbZrF_7 qui par chauffage se transforme en YbZrF_7 monoclinique. Les phases YbZrF_7 , $\text{Yb}_{0,2}\text{Er}_{0,8}\text{F}_{3,5}$ peuvent être décrites comme une association de polyèdre $(\text{Zr,Yb})\text{F}_7$ partageant leur sommets [4]. Le composé $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$ contient des polyèdres ZrF_6 , ZrF_7 et LaF_8 partageant des sommets. Les paramètres des simulations des trois phases cubiques sont donnés dans le **Tableau 13**.

Tableau 13: Paramètres de simulation et coordinence des cations C.N. dans les composés cubiques du système ZrF_4 - LnF_3 avant et après relaxation.

Composé		YbZrF₇	Yb_{0,2}Zr_{0,8}F_{3,8}	La₃Zr₄F₂₅
Paramètres de maille		d'après [4]	d'après [6]	d'après [8]
		a=4,067 Å	a=4,011 Å	a=12,384 Å
Dimensions et volume de la boîte		8a-8b-8c V= 34518,6 Å ³	8a-8b-8c V= 34442,3 Å ³	2a-2b-2c V= 15194,0 Å ³
Nombre d'atomes	Zr	256	409	128
	Ln	256	103	96
	F	1792	1945	800
	total	2304	2457	1024
C.N. Zr	initial	6,7	6,8	6+1*
	relaxé	7,6	7,8	7
C.N. Ln	initial	6,7	6,8	8
	relaxé	6,8	6,9	8

* $d(Zr-F)=2,376\text{Å}$

La **Figure 24** montre les fonctions de distribution des paires Zr-F et La-F dans les composés cubiques. Dans YbZrF₇ et Yb_{0,2}Er_{0,8}F_{3,5}, les cations occupent statistiquement les mêmes sites d'après l'étude RX. On observe que la distribution des distances Zr-F de la structure relaxée est cohérente avec les distances courtes alors que les distances longues se retrouvent sur la fonction de distribution radiale Yb-F. Les coordinences de Zr et Yb deviennent distinctes, avec une coordinence plus élevée pour Zr. Pour le composé La₃Zr₄F₂₅, la coordinence de Zr passe de 6 à 7, avec cependant des distances longues jusqu'à 2,4 Å. La coordinence de La reste égale à 8 mais la première sphère de coordination n'est pas bien définie. On note des distances La-F surestimées (2,43 contre 2,37 Å en moyenne). Il est à noter que la structure de départ comporte des distances F-F beaucoup trop courtes (1,80 Å alors que le rayon ionique de F⁻ est ~ 1,3Å), ce qui laisse penser qu'elle n'est peut-être pas bonne.

Pour les trois composés, la structure définie par diffraction RX avec des cations ayant le même environnement n'est pas stable. Après relaxation, la structure évolue avec une augmentation de la coordinence de Zr. Les polyèdres de Ln ressemblent à ceux que l'on obtient dans une structure désordonnée (la première sphère de coordination n'est pas bien définie). On aboutit à des coordinences de Zr supérieures à celles de Ln pour YbZrF₇ et Yb_{0,2}Er_{0,8}F_{3,5}, ce qui paraît surprenant puisque les lanthanides adoptent des coordinences 8 et 9 dans les environnements fluorés cristallins. Des polyèdres LnF₇ peuvent donc apparaître dans les structures présentant un fort désordre cationique.

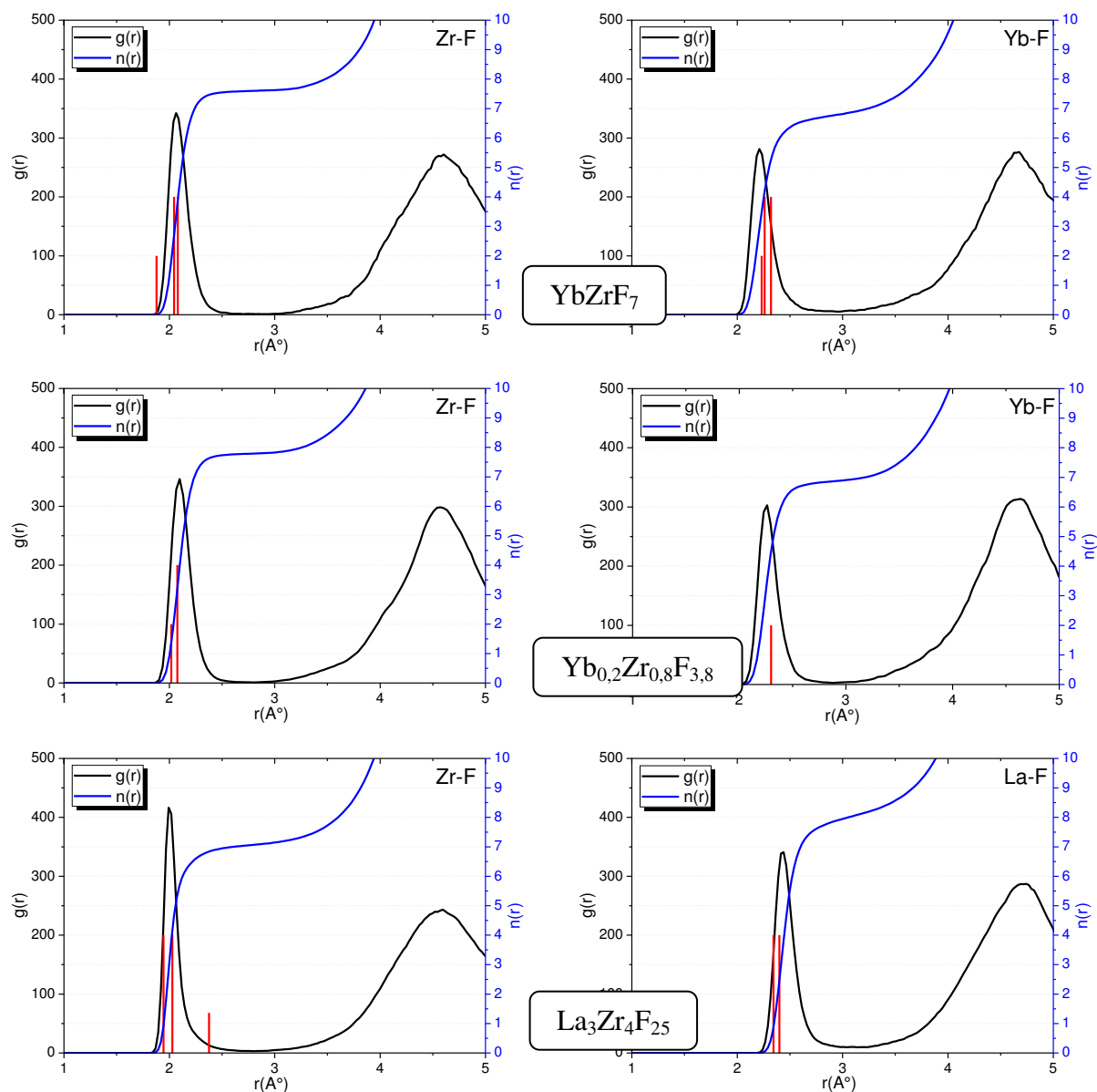


Figure 24: Fonctions de distribution des paires Zr-F et La-F pour les phases cubiques YbZrF_7 , $\text{Yb}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{F}_{3.8}$ et $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$. Les histogrammes des distances de la structure avant relaxation apparaissent en rouge.

En résumé, les paramètres du potentiel des atomes ont été validés car ils permettent de retrouver, après relaxation des structures, les distances cation-fluor et les coordinences des cations dans les phases cristallisées du système $\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3$. On note cependant une faible surestimation des distances La-F. Dans les phases du système $\text{ZrF}_4\text{-YbF}_3$, la répartition statistique des cations Zr et Yb sur un même site ne permet pas de vérifier la cohérence des distances Yb-F. Les structures avec différents type de coordinence (6, 7 et 8 pour le zirconium, 8 et 9 pour le lanthane) se sont révélées stables. Dans le cas des phases cubiques

(Zr,Yb)F_{3+x} qui présentent un désordre statistique, on trouve en moyenne des coordinences plus élevées pour le zirconium en comparaison de la terre rare Yb.

IV.3.2 Amorphisation des composés cristallisés

Afin d'étudier l'évolution structurale lors du passage de l'état cristallisé à l'état vitreux, nous avons « amorphisé » les structures cristallines du système ZrF₄-LaF₃ étudiées précédemment en suivant les étapes décrites ci-dessous :

- ✓ 3000K pendant 100 000 Δt en partant des positions du cristal,
- ✓ trempe de 3000K à 300K à la vitesse de 270K/ps,
- ✓ relaxation à 300K pendant 100 000 Δt.

La **Figure 25** présente les fonctions de distributions radiales et cumulées obtenues. On observe dans tous les cas une augmentation de la coordinnence du zirconium et une diminution de celle du lanthane associés à une augmentation du nombre de fluors pontants (F_p) ; quelques fluors libres (connectés uniquement à La) apparaissent dans le **Tableau 14**. La sphère de coordination de Zr est bien définie au contraire de celle de La ; on n'observe pas de plateau sur la courbe n(r). L'amorphisation tend donc à augmenter le taux de connexion (par sommets) des polyèdres du zirconium. Par ailleurs, les coordinences de La et Zr deviennent proches. Comme attendu, l'amorphisation augmente l'énergie totale du système.

Tableau 14: Différents types de fluors, coordinnence des cations avant et après « amorphisation » pour les phases cristallines du système ZrF₄-LaF₃.

	<i>LaZrF₇</i>		<i>LaZr₂F₁₁</i>		<i>α-LaZr₃F₁₅</i>		<i>La₃Zr₄F₂₅</i>	
	cristal	amorphe	cristal	amorphe	cristal	amorphe	cristal	amorphe
% F_p	0	22,8	27,3	43,8	40,4	59	12,6	31,7
% F_{np}	85,7	60,5	72,7	50,6	59,6	38,1	87,4	60,7
% F libre	14,3	16,7	0,0	5,7	0	2,9	0,0	7,6
C.N. Zr r_o=2,8 Å	6	7,5	7	7,5	7	7,75	7	7,7
C.N. La r_o=3,1 Å	8	7,5	8	7,25	9	7,5	8	8
E_{total}(kJ/mol)	-1423,2	-1420,6	-1509,8	-1502,5	-1543,2	-1541,9	-1458,8	-1457,9

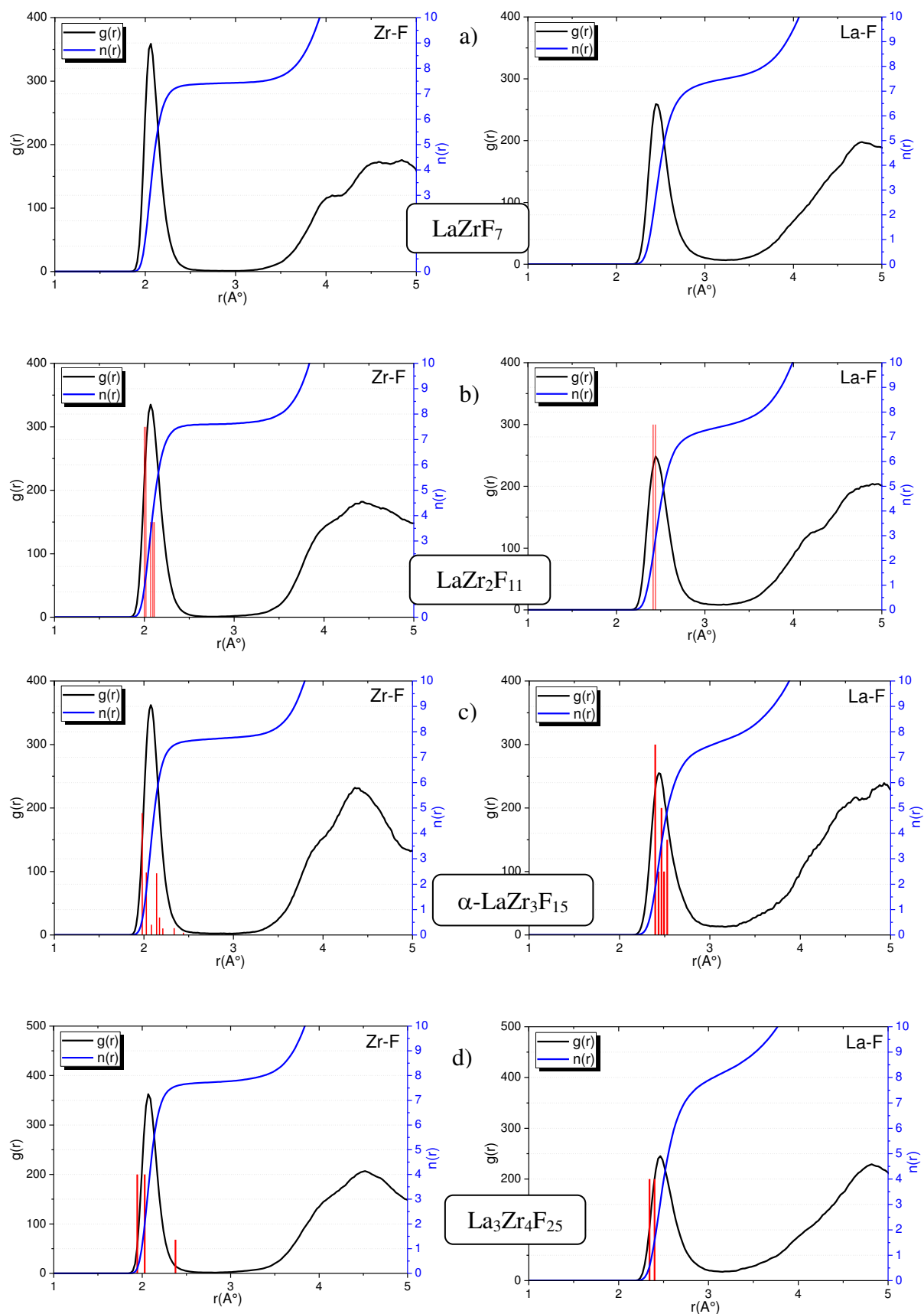


Figure 25: Fonctions de distribution radiale et cumulée après « amorphisation » de LaZrF_7 , $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$, $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ et $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$.
Les histogrammes des distances obtenus par RX apparaissent en rouge.

IV.3.3 Simulation du verre ZBLA

Il nous a paru intéressant de simuler la structure du verre ZBLA où les rôles de formateur (ZrF_4) et de modificateur (BaF_2) sont clairement identifiés. Au départ, les positions initiales des atomes sont générées aléatoirement dans une boîte cubique. Les paramètres de la simulation sont rassemblés dans le **Tableau 15**.

Tableau 15: Paramètres utilisés pour la simulation du verre ZBLA.

	Taille de la boîte	Densité	Zr	La	Al	Ba	F	Total
ZBLA	a=33,9253 Å	4,3	365	32	26	218	2070	2711

La structure a été relaxée à 3000K pendant 10 000 pas, suivi d'une « trempe » à 300K à la vitesse de 120K/ps puis relaxée pendant 10 000 pas (**Figure 26**). Nous n'avons pas observé de modification de la structure pour des temps de relaxation plus longs, jusqu'à 50 000 pas.

Expérimentalement, les vitesses de trempe sont inférieures à 1000K/s. Dans le cas de nos simulations, il n'est pas possible d'utiliser des vitesses de cet ordre, sans quoi le temps de calcul serait beaucoup trop long.

Sur la **Figure 27**, on montre les distributions radiales et cumulée obtenues pour le verre ZBLA. On remarque que les polyèdres de Zr (C.N. ~ 8) et de Al (C.N. = 6) sont bien définis (plateau sur la fonction cumulée) au contraire de ceux de Ba. Pour cet élément, il est très difficile de définir une première sphère de coordination ce qui caractérise un comportement de modificateur pur pour BaF_2 . La fonction cumulée $n(r)$ de La montre une première sphère de coordination mieux définie que celle de Ba mais en revanche beaucoup moins bien définie que celle de Zr. On peut donc considérer que LaF_3 peut parfois jouer le rôle de modificateur en plus d'être un intermédiaire (en s'insérant dans le réseau du formateur ZrF_4).

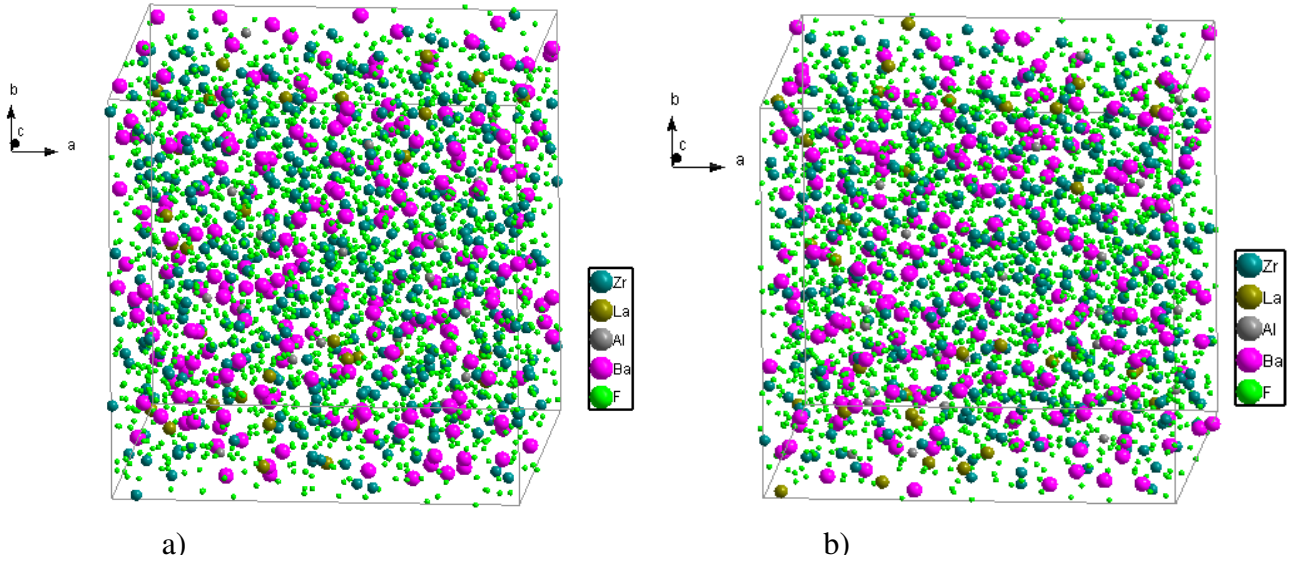


Figure 26: Structure du verre ZBLA *a)* après relaxation à 3000K
b) après trempe et relaxation à 300K.

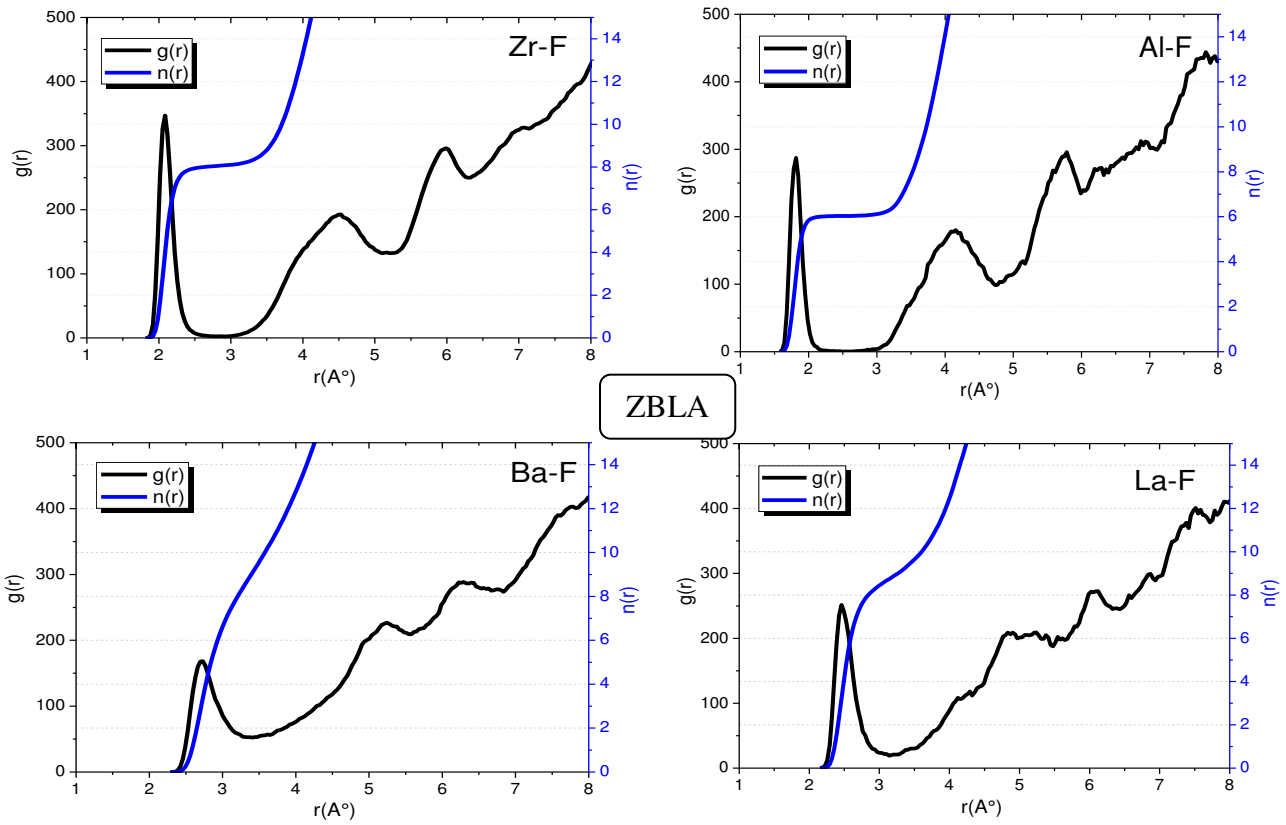


Figure 27: Fonctions de distribution radiale et cumulée du verre ZBLA
pour les paires Zr-F, Al-F, Ba-F et La-F.

IV.3.4 Simulation de la phase X et du verre ZLAG

IV.3.4.1 Résultats

Afin de mieux décrire la structure de la phase X, un calcul de DM a été effectué en partant de la maille orthorhombique de réseau F trouvée par l'étude MET.

Les paramètres de la simulation sont donnés dans le **Tableau 16** ; les cations (Zr, La et stabilisants) sont répartis statistiquement sur chacun des 2 sites cationiques précédemment identifiés. Afin de répartir les stabilisants Al et Ga, on fixe la distance minimale entre ces cations à 8 Å afin d'éviter qu'ils forment des clusters.

Tableau 16: Données utilisées pour la simulation du verre ZLAG et de la phase X.

	Taille de la boîte en Å	Densité	Zr	La	Al/Ga	F	Totale
ZLAG	6a=34,791 Å 6b=34,760 Å 2c=32,136 Å	4,2	397	140	4/35	2125	2701

Les coordonnées atomiques sont données dans le **Tableau 17**. Elles dérivent des coordonnées de SmZrF₇ monoclinique en considérant un réseau C, le taux d'occupation des sites des fluors est ajusté pour atteindre le nombre de fluors voulus. Nous avons préféré partir des positions calculées que des positions affinées par Rietveld du fait de l'absence d'informations sur les positions des fluors.

Tableau 17: Positions atomiques de départ de la phase X (réseau F).

	site	x	y	z	Taux d'occ.
Cation	2a	0,9469	0	0,3847	1
Cation	2a	0,0557	0	0,1153	1
F1	2a	0,0013	0	0,25	1
F2	4b	0,2929	0,7439	0,1371	1
F3	4b	0,2097	0,2439	0,3629	1
F4	4b	0,5873	0,6699	0,0150	0,625
F5	4b	0,9153	0,1699	0,4851	0,625

Le spectre de diffraction RX de la structure simulée peut être calculé à l'aide du programme DIAMOND. Comme on peut le voir sur la **Figure 28**, le spectre obtenu avant relaxation montre des pics supplémentaires par rapport au spectre RX expérimental ce qui explique pourquoi on n'arrive pas à affiner le spectre avec la maille monoclinique. Sur la même figure, on constate que le spectre après relaxation de la maille orthorhombique sans contraintes sur la

répartition des cations apparaît proche du spectre RX expérimental. Si on essaie de mettre en ordre les cations, en excluant les distances La-La les plus courtes ($< 5,8 \text{ \AA}$), l'intensité du pic de diffraction à 11° devient trop forte ; ceci confirme la répartition aléatoire (statistique) des cations sur les mêmes sites.

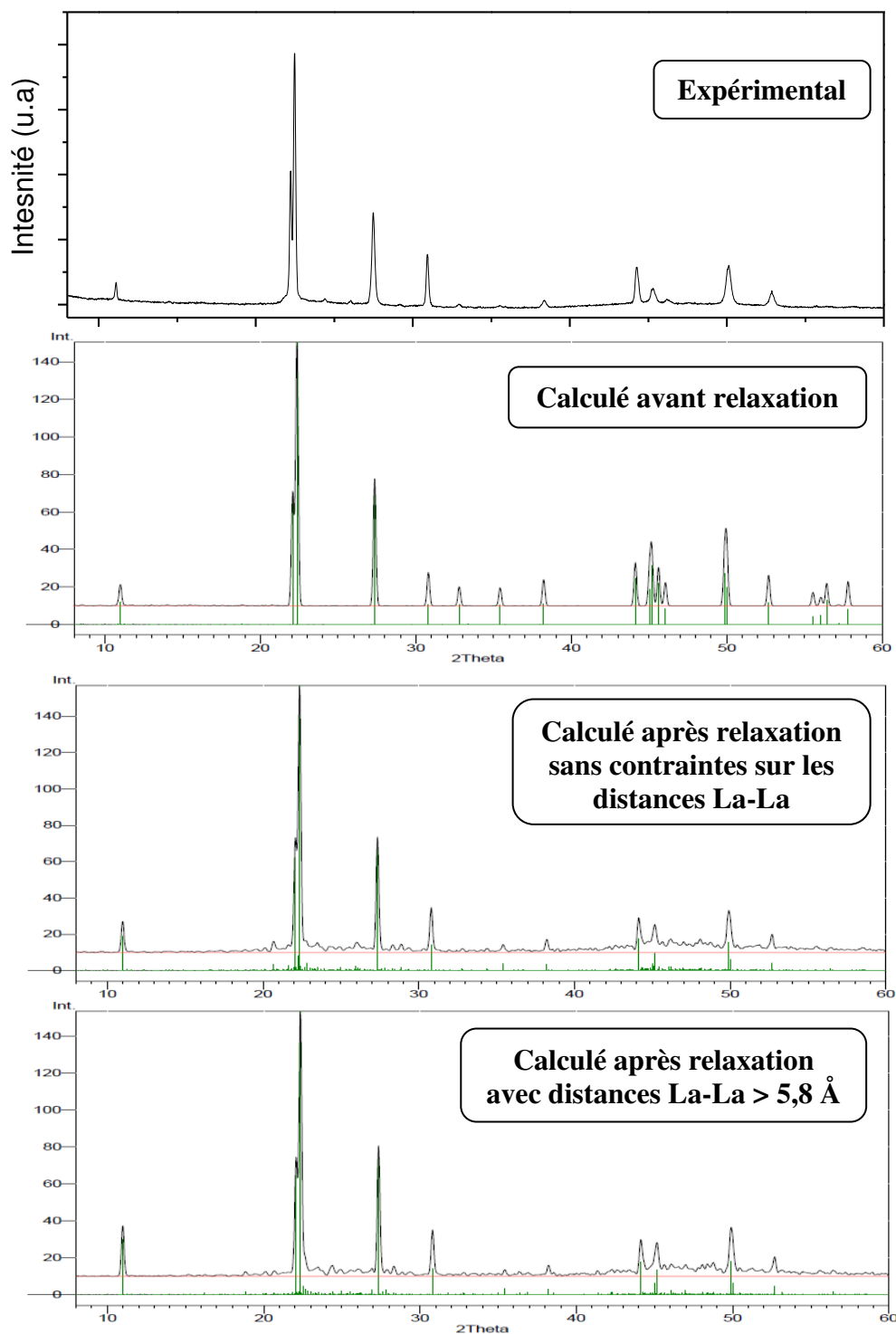


Figure 28: Spectres de DRX expérimental et calculés (obtenus à l'aide du programme DIAMOND) avant et après relaxation de la structure de la phase X.

Le fait que l'on obtienne un spectre RX proche de l'expérimental pour la structure relaxée montre qu'une maille très grande devrait être utilisée pour affiner correctement le spectre de la phase X par Rietveld, ce qui est impossible à réaliser compte tenu du peu de pics de diffraction.

L'arrangement des cations dans la boîte après relaxation est présenté sur la **Figure 29**; les motifs rappellent ceux de ReO_3 dans le plan (001) mais les faces carrées sont transformées en 2 faces triangulaires par pontage des cations des sommets opposés dans la direction [110], grâce aux anions excédentaires.

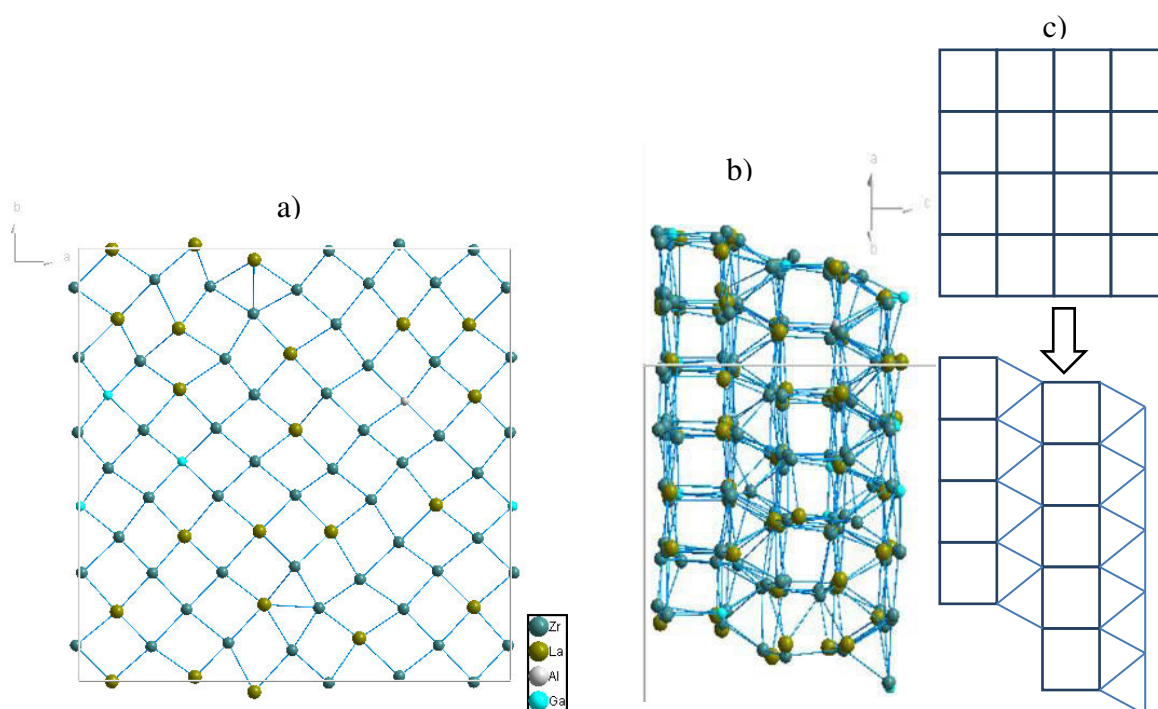


Figure 29: Projection de la structure de la phase X obtenue par dynamique moléculaire **a)** dans le plan (001), **b)** dans le plan (110) et **c)** structure simplifiée montrant la transformation des faces carrées du motif ReO_3 en deux triangles.

La phase X a ensuite été amorphisée par « chauffage » à 3000K, équilibrée pendant 22 500 Δt suivi d'une « trempe » à 300K à la vitesse de 120K/ps. La structure est ensuite relaxée pendant 10 000 Δt afin d'obtenir une structure possible du verre ZLAG ; la **Figure 30** montre la structure obtenue. On note que le spectre de diffraction RX du verre calculé avec le logiciel DIAMOND paraît cohérent avec le spectre expérimental (**Figure 31**).

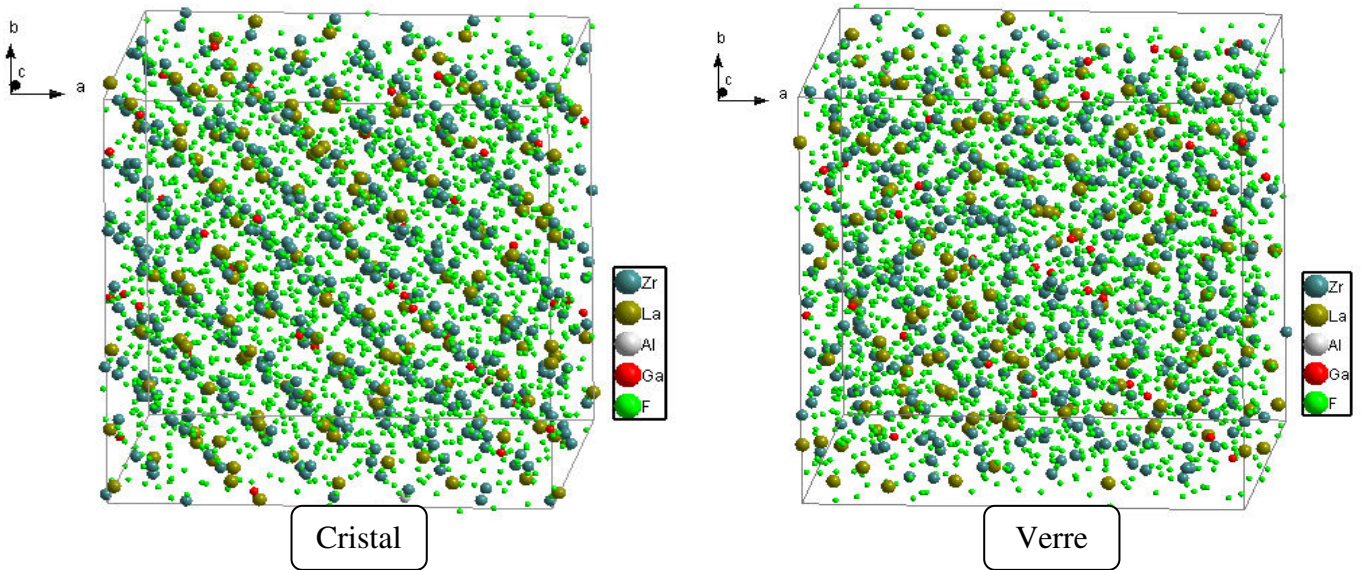


Figure 30: Positions atomiques de la phase X et du verre ZLAG obtenus par simulation.

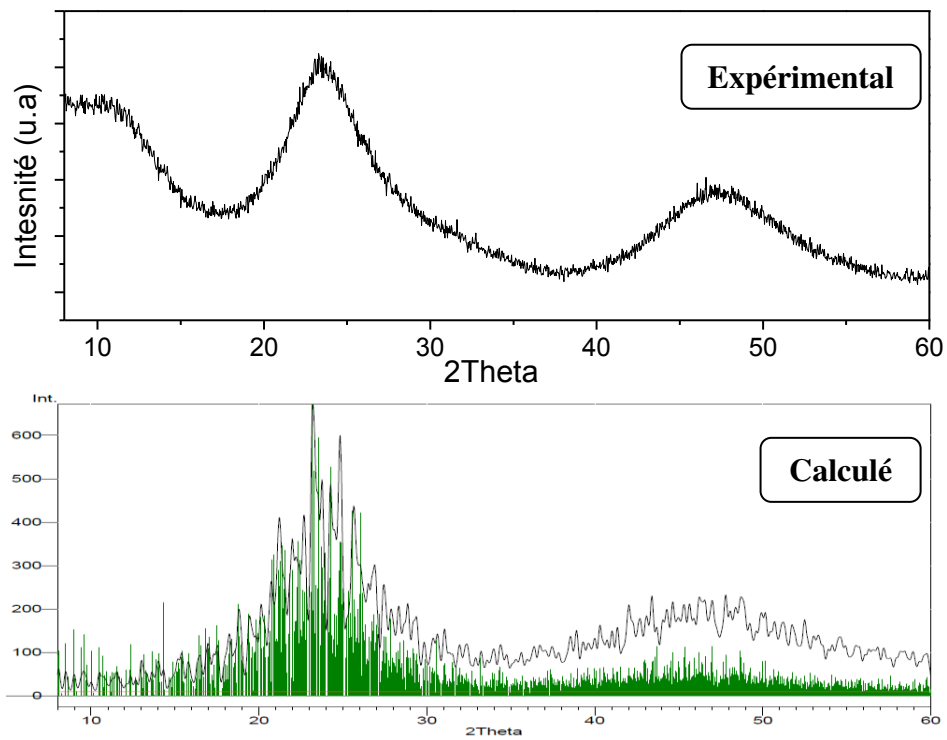


Figure 31: Spectres de DRX expérimental et calculé (à l'aide du programme DIAMOND) après relaxation du verre ZLAG.

Les fonctions de distributions radiales et cumulée du verre et de la phase X, obtenues après relaxation de la structure à 300K sont comparées sur la **Figure 32**. Par rapport à la phase X, la coordinence de Zr varie peu, de même celle de La. Les pics correspondant aux deuxième et troisième sphères de coordination sont moins marqués dans le verre que dans la phase X.

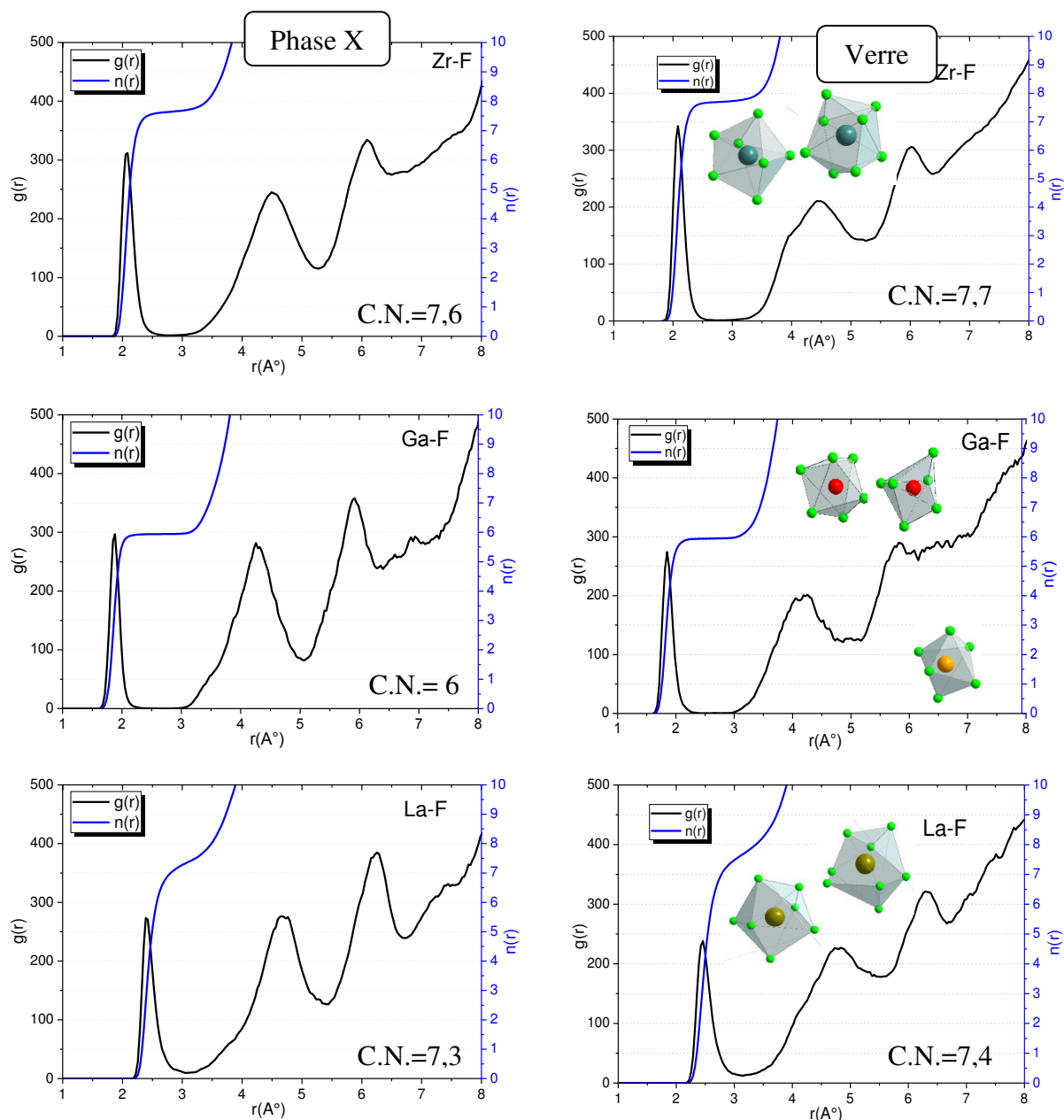


Figure 32: Comparaison des fonctions de distribution radiale et cumulée des paires cations-F dans la phase X et dans le verre ZLAG. Quelques polyèdres trouvés dans la structure finale du verre sont présentés.

Les fonctions cumulées $n(r)$ nous ont permis de déterminer les coordinences des cations ainsi que les rôles des constituants du verre. Les polyèdres du zirconium et des stabilisants Al et Ga sont bien définis au contraire de ceux du lanthane ce qui est la signature d'un comportement de formateur pour ZrF_4 et d'intermédiaire-modificateur pour LaF_3 . GaF_3 et AlF_3 s'insèrent dans le réseau formé de polyèdres ZrF_7 et ZrF_8 et donnent donc une plus grande variété de polyèdres (de 6 à 8). Le verre ZLAG ne possède pas de cation mono- ou divalent qui jouent classiquement le rôle de modificateur. LaF_3 pourrait donc jouer partiellement un rôle

équivalent à celui de BaF_2 dans les verres de fluorozirconate les plus stables (ZBLA par exemple) même si la coordinence et la distribution des distances est plus faible, en comparaison des résultats de simulation du verre ZBLA.

IV.3.4.2 Confrontation avec les données de RMN ^{19}F

La technique de RMN du ^{19}F permet de sonder l'environnement du fluor dans un composé cristallisé ou vitreux. L'étude des spectres des composés cristallisés du système $\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3$ a permis de définir les domaines de déplacements chimiques associés aux différents types de fluors [21,43].

Les spectres du verre et de la vitrocéramique sont présentés sur la **Figure 33**. On voit qu'ils sont quasiment identiques ce qui montre un fort désordre des fluors dans la phase X; l'élément d'ordre prédominant est la distribution régulière des cations.

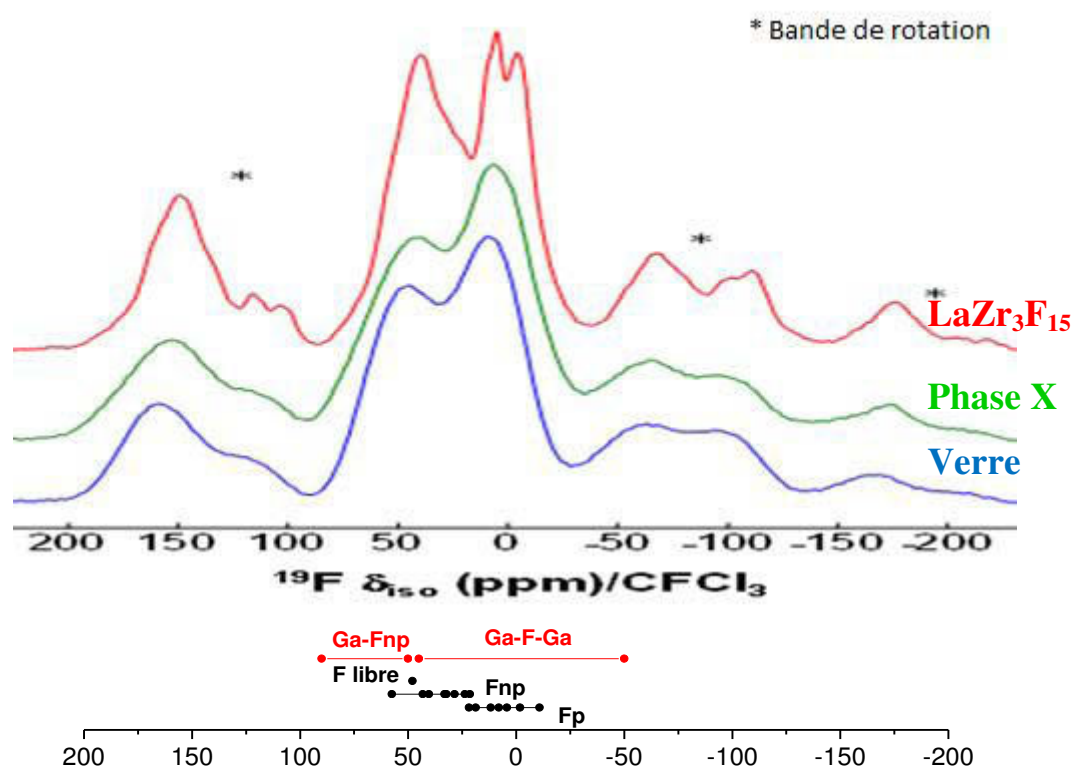


Figure 33: Spectres RMN ^{19}F du verre et des vitrocéramiques ZLAG (d'après [21,43]) et plages de déplacement chimiques isotropes pour les différents types de fluors [21,43,44].

Il est possible de distinguer les fluors pontants (F_p) des autres fluors, non pontants (F_np) ou libres. La présence des stabilisants $\text{M} = \text{Ga}, \text{Al}$ peut générer d'autres connexions du type M-F , M-F-Zr (noté M-Fnp) et M-F-M . D'après la littérature [44], les déplacements chimiques du Fluor dans les connexions M-F-M sortent principalement dans la même zone que les Fluors

F_p ; les fluors des connexions M-F sortent dans la même zone où se trouvent les F_{np} . Par contre, il n'est pas possible de définir un domaine pour les fluors des connexions M- F_{np} .

Le **Tableau 18** compare les pourcentages des différents fluors obtenus par RMN (à partir des surfaces des deux bandes, après déconvolution) et par DM dans le verre ZLAG et la vitrocéramique. Il est à noter que les données sur le composé α -LaZr₃F₁₅ montre que la RMN sous-estime le pourcentage des fluors pontants F_p ; il peut en être de même pour le verre et la phase X.

Afin d'étudier l'influence de la répartition des cations sur les proportions des différentes types de fluors, deux tests de simulation complémentaires ont été effectués :

- en interdisant des distances La-La inférieures à 5,8 Å dans la phase X,
- en partant de la phase α -LaZr₃F₁₅ (boîte 2a-2b-4c) avec la composition du verre ZLAG. Les cations M = Al, Ga sont placés sur les sites cationiques de coordinence 6 (toujours avec $d(M-M) > 8$ Å).

Dans la phase X et dans le verre obtenu par amorphisation de la phase X, la contrainte sur les distances La-La augmente faiblement le pourcentage de F_p . À l'inverse, les résultats obtenus en considérant l'organisation cationique de α -LaZr₃F₁₅ sont très différents : les pourcentages de F_p de la phase cristalline et du verre sont très proches des valeurs déduites de la RMN (39,0% contre 38,5% par RMN pour la phase X, 49,9% contre 49,5% par RMN pour le verre). Il semble donc qu'un pourcentage de connexions M-F-Zr plus faible correspond mieux à la structure réelle du verre et de la phase X.

Tableau 18: Comparaison des pourcentages des différents types de fluor d'après les études par RMN du ^{19}F et par DM.

	RMN ^{19}F		DM et DRX*				
	$F_{np} + F_{libre}$ (%)	F_p (%)	Cations	F_{libre} (%)	F_{np} (%)	F_{np-M} (%)	F_p (%)
Verre ZLAG	50,5±2	49,5±2	désordonnés	1,9	42,6	7,9	47,6
			ordonnés	2,3	41,0	7,9	48,8
Phase X	61,5±2	38,5±2	désordonnés	0,6	45,3	9,9	44,2
			ordonnés	0,0	47,4	8,0	44,6
α-LaZr₃F₁₅	64,7±1	35,3±1	ordonnés	0	59,6*	-	40,4*
α-(La,Zr)(Zr,Ga,Al)₃F₁₅ amorphisé			ordonnés	2,0	35,7	6,9	49,9
α-(La,Zr)(Zr,Ga,Al)₃F₁₅			ordonnés	0,0	51,0	3,3	39,0

Même si la Dynamique Moléculaire ne permet pas de donner quantitativement les pourcentages des différents fluors, on peut cependant considérer leur évolution. Ainsi, le pourcentage de fluors pontants diminue quand on passe du verre à la vitrocéramique, en accord avec les résultats de la DM. La recristallisation entraîne donc une diminution de la connectivité.

IV.3.5 Simulation des verres ZLAG dopés Yb^{3+}

L'association de l'ion Yb^{3+} avec une terre rare active donne des propriétés de luminescence intéressantes en down- et up-conversion. Pour comprendre l'effet de la substitution La/Yb, nous avons simulé des verres ZLAG dopés $x\text{Yb}^{3+}$ (x allant de 0 jusqu'à la substitution totale).

Pour générer les positions des cations, on effectue un tirage au sort et on fixe à 8 Å la distance minimale entre les cations stabilisants (Al, Ga). Pour estimer la taille des boîtes, nous avons considéré les volumes molaires \bar{V}_i des différents fluorures (ou motifs) i, estimés à partir des composés cristallisés (**Tableau 19**) en utilisant les formules suivantes :

$$V_{\text{boîte}} = \sum_i N_i \times \bar{V}_i$$

$$a(x) = \sqrt[3]{\frac{V_{\text{boîte}}(x)}{V_{\text{boîte}}(0)}} a(0) \quad b(x) = \sqrt[3]{\frac{V_{\text{boîte}}(x)}{V_{\text{boîte}}(0)}} b(0) \quad c(x) = \sqrt[3]{\frac{V_{\text{boîte}}(x)}{V_{\text{boîte}}(0)}} c(0) \quad , \quad (\text{Equation IV.12})$$

avec : N_i le nombre de motifs,

$a(x)$, $b(x)$ et $c(x)$ les dimensions de la boîte qui dépendent de x.

Les volumes molaires de ZrF_4 , LaF_3 et YbF_3 ont été obtenus à partir des densités des composés cristallisés des binaires $\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3$ et $\text{ZrF}_4\text{-YbF}_3$, ceux de GaF_3 et AlF_3 à partir de fluorures simples.

Tableau 19: Volume et masse molaire des différents constituants du verre ZLAG.

	ZrF₄	LaF₃	AlF₃	GaF₃	YbF₃
\bar{V}_i (Å ³ /motif)	60,99	92,39	49,53	47,12	74,23

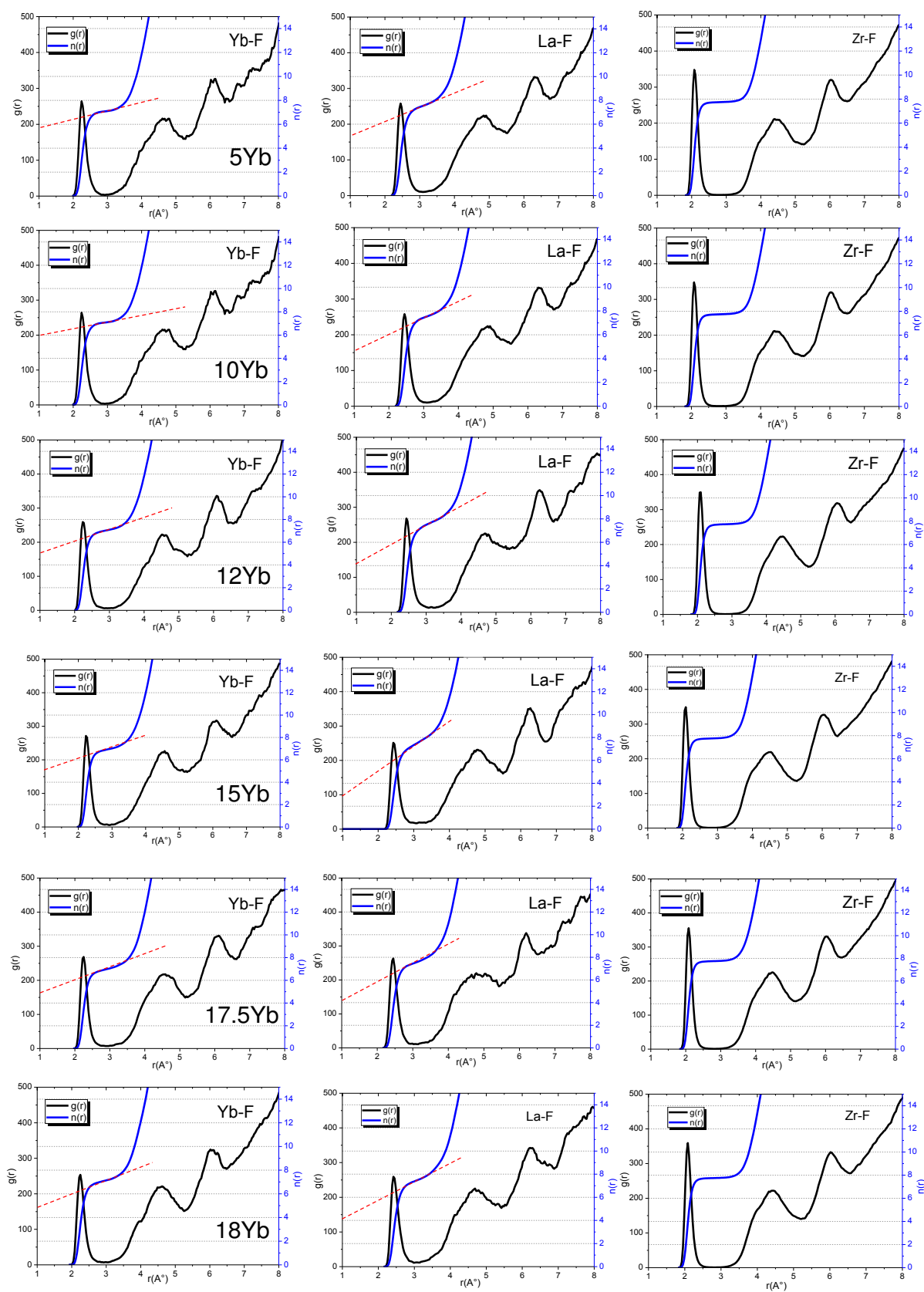
Le **Tableau 20** présente les conditions des simulations.

Tableau 20: Paramètres utilisés pour la simulation du verre ZLAG xYb³⁺.

Yb ³⁺ (mol %)	0	5	10	12	15	17,5	18	20	22	24
taille de boîte										
a (Å)	34,81	34,65	34,49	34,43	34,34	34,26	34,24	34,18	34,11	34,04
b (Å)	34,80	34,64	34,48	34,42	34,33	34,25	34,23	34,16	34,10	34,03
c (Å)	32,19	32,09	31,89	31,89	31,75	31,68	31,66	31,60	31,54	31,47
densité	4,20	4,30	4,40	4,44	4,50	4,56	4,57	4,61	4,66	4,71
Zr	397									
La	140	111	82	71	54	39	36	25	13	0
Yb	0	29	58	69	86	101	104	115	127	140
Al/Ga	4/35									
F	2125									

Sur la **Figure 34**, on montre les résultats de distribution radiale et cumulée des verres ZLAG dopés xYb³⁺. Le **Tableau 21** donne les coordinences de Zr, La et Yb ainsi que les pourcentages des différents types de fluors.

La coordinence de zirconium varie peu (de 7,71 à 7,74 - **Figure 35**) ; le réseau formateur correspond à un mélange principalement constitué de polyèdres ZrF₇ et ZrF₈ bien définis (plateau sur la fonction cumulée n(r)), auxquels s'ajoutent des octaèdres GaF₆ et AlF₆. On remarque que la coordinence de l'ytterbium est inférieure à celle du lanthane en accord avec les rayons ioniques ($r(\text{Yb}^{3+}) = 0,985 \text{ Å}$; $r(\text{La}^{3+}) = 1,16 \text{ Å}$). La fonction cumulée n(r) montre un plateau beaucoup moins marqué pour La par rapport à Yb, et donc un polyèdre moins bien défini. Ces résultats conduisent à penser que le rôle de modificateur du fluorure de terre rare TRF₃ (TR = La, Yb) s'affaiblit lors de la substitution de La par Yb. En d'autres termes, Yb remplace préférentiellement les atomes de La qui jouent le rôle d'intermédiaire. Cependant, le caractère modificateur de LaF₃ s'accroît à fort dopage (plateau beaucoup moins marqué pour x = 20 mol%). À titre d'exemple, on a représenté l'histogramme des coordinences pour les verres ZLAG5Yb et ZLAG20Yb (**Figure 36**): la distribution de polyèdres de La est plus large que celle de Yb.



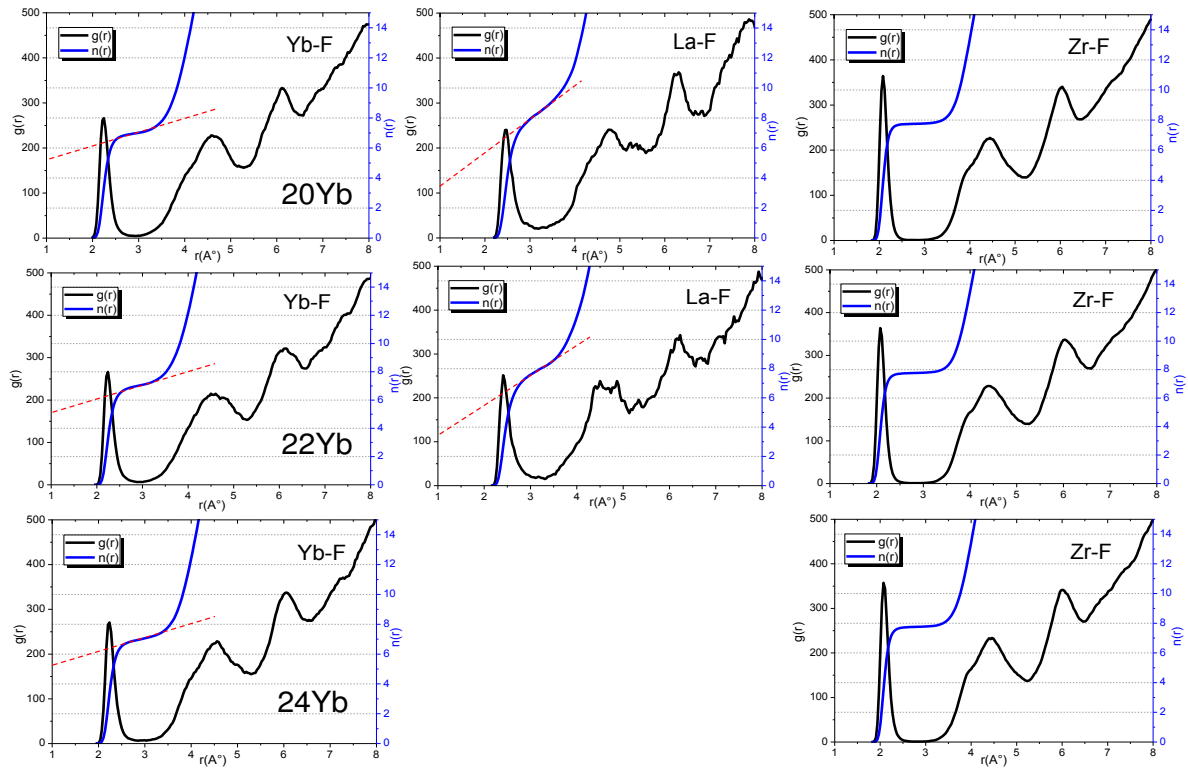


Figure 34: Fonctions de distribution radiale et cumulée des verres ZLAG dopés xYb^{3+} pour les paires Yb-F, La-F et Zr-F. Le trait rouge en pointillé ---- permet de mettre en évidence l'absence de plateau pour les polyèdres de La et Yb.

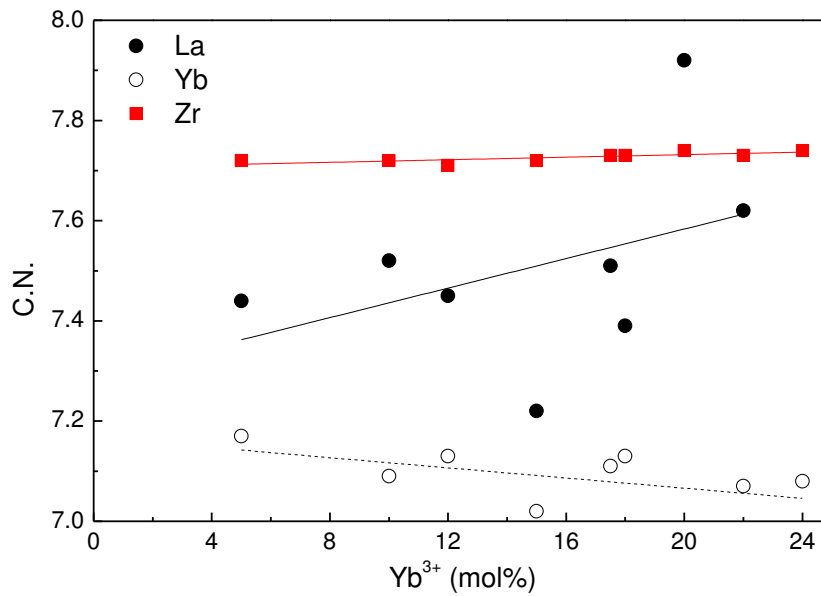
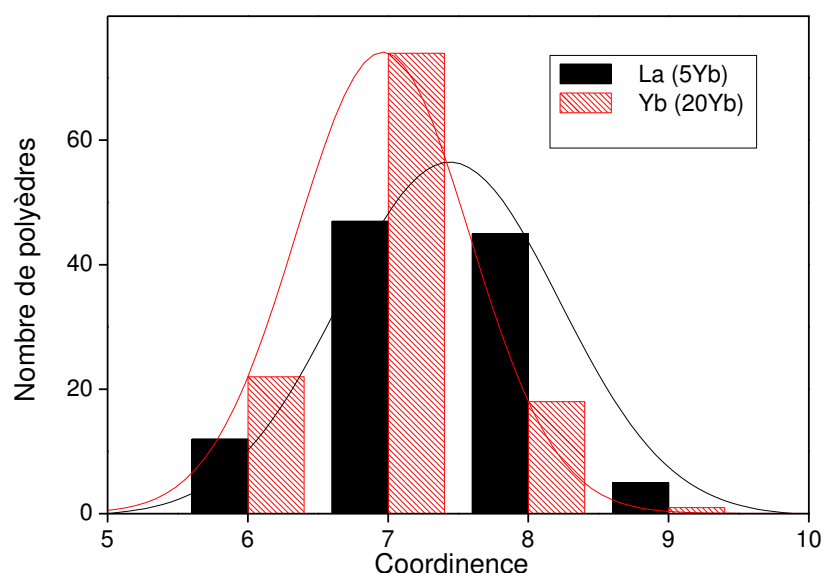


Figure 35: Evolution de la coordinence de La et Yb dans le verre ZLAG en fonction du dopage en Yb^{3+} .

Tableau 21: Répartition des types de fluor et coordinence des cations Zr, La et Yb dans les verres ZLAG dopés Yb^{3+} .

Yb^{3+} (mol %)	5	10	12	15	17,5	18	20	22	24
F_p (%)	49,8	50,0	50,35	49,9	50,5	50,3	50,6	50,5	50,3
F_{np-M} (%)	8,1	8,4	8,2	8,1	8,0	8,2	8,2	8,1	8,0
F_{np} (%)	39,3	38,5	38,0	39,2	38,2	38,2	38,0	38,1	38,9
F_{libre} (%)	2,8	3,1	3,4	2,8	3,3	3,3	3,2	3,2	2,7
$\langle \text{Zr} \rangle r_0 = 2,6 \text{ \AA}$	7,72	7,72	7,71	7,72	7,73	7,73	7,74	7,73	7,74
$\langle \text{La} \rangle r_0 = 3,0 \text{ \AA}$	7,44	7,52	7,45	7,22	7,51	7,39	7,92	7,62	/
$\langle \text{Yb} \rangle r_0 = 3,0 \text{ \AA}$	7,17	7,09	7,13	7,02	7,11	7,13	6,98	7,07	7,08

**Figure 36:** Histogramme des coordinences de La et Yb pour les verres ZLAG5 et 20 Yb.

Notre étude montre que le fluorure YbF_3 ne peut pas jouer le rôle de modificateur dans les verres ZLAG- $x\text{Yb}^{3+}$, indispensable pour la stabilité thermique des verres de fluorures. Le verre devient donc moins stable au fur et à mesure de la substitution. C'est ce qui est observé expérimentalement; notamment le verre contenant 10 mol% de YbF_3 qui cristallise lors de la coulée pour donner une vitrocéramique transparente contenant la phase cubique $(\text{Zr}, \text{Yb})\text{F}_{3+x}$.

IV.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons réalisé une étude par dynamique moléculaire des verres ZLAG. Les paramètres du potentiel ont été testés et validés sur des phases cristallisées du système $\text{ZrF}_4\text{-LnF}_3$. Nous avons constaté que l'amorphisation de ces phases cristallisées tend

à augmenter le taux de connexion par sommets des polyèdres du zirconium (et par conséquent le pourcentage de fluors pontants) et que les coordinences de Ln et Zr deviennent proches. Ceci est cohérent avec l'existence de phases métastables où les cations Ln et Zr occupent les mêmes sites. La simulation de la phase X permet de reconstituer un spectre de diffraction RX proche de l'expérimental, avec une répartition aléatoire des cations sur des mêmes sites.

La comparaison des structures simulées des verres ZLAG et ZBLA a mis en évidence le possible rôle de modificateur de LaF_3 dans le verre ZLAG, la première sphère de coordination de La n'étant pas bien définie.

La comparaison des résultats de l'étude par RMN de ^{19}F avec les structures issues de la dynamique moléculaire a permis de préciser l'environnement des fluors dans le verre et la vitrocéramique. Le pourcentage de fluors pontants semble sous-estimé dans les structures simulées, sauf si l'on part de l'organisation des cations de la phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ où les connexions Zr-F-Ga sont en nombre plus faible. Dans tous les cas, le pourcentage de fluors pontants diminue quand on passe du verre à la vitrocéramique en accord avec les résultats de la dynamique moléculaire.

La simulation des verres ZLAG dopés Yb^{3+} a montré que YbF_3 ne peut pas jouer le rôle de modificateur, indispensable pour la stabilité thermique d'un verre. Le verre devient donc moins stable quand le taux de substitution La/Yb augmente. C'est ce qui est observé expérimentalement lors de la coulée.

V. Spectroscopie d'affinement de raie de luminescence

V.1 Introduction

Dans le cadre de sa thèse, M. El. Jouad avait initié l'étude de luminescence sur des échantillons de verre et vitrocéramique ZLAG dopé 1% Eu^{3+} [45]. La vitrocéramique qu'il avait utilisée présentait un mélange de deux phases cristallisées (phase X + $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$) qui avait rendu l'interprétation des résultats très difficile. Le but de cette partie dans ma thèse est donc de compléter cette étude en utilisant une vitrocéramique transparente possédant une phase cristalline unique qui est la phase X.

Nous présentons, dans une première partie, le principe de la technique et les conditions d'enregistrement utilisées. Dans une seconde partie, nous interprétons les spectres d'émission et de déclin de Eu^{3+} du verre et la vitrocéramique ZLAG, obtenus à basse température (77K).

La vitrocéramique transparente ZLAG dopée terre rare combine les avantages de l'environnement cristallin pour les ions de terre rare, et les propriétés optiques d'un verre [46]. Pour les applications en luminescence, le rôle de l'environnement local des ions de terre rare est très important car les propriétés spectroscopiques (élargissement inhomogène, durée de vie d'émission,..) sont étroitement liées à la structure du verre et dépendent donc des paramètres du champ cristallin donnés par l'ion luminescent. Le champ cristallin est relativement faible par rapport à celui observé dans les verres d'oxyde [47]. Cette dépendance est étudiée en utilisant la spectroscopie d'émission sélective, en anglais Fluorescence Line Narrowing (FLN) afin de voir l'effet de céramisation sur la symétrie des sites de l'ion Eu^{3+} .

V.2 Principe de l'affinement de raie

La technique de spectroscopie par affinement de raie est importante pour l'analyse des spectres de verres [47–49] qui par définition possèdent une structure désordonnée. Chaque ion incorporé dans le verre possède un environnement unique appelé « site » [50] et a donc des propres niveaux d'énergie. Il résulte un élargissement inhomogène des spectres d'excitation et d'émission représentant une distribution de sites. La technique FLN peut donc donner une information sur la variation des sites car elle permet de sonder l'environnement local des ions et permet d'étudier les variations structurales.

L'ion Eu^{3+} est connu comme étant la sonde la plus intéressante en FLN, principalement en raison de la grande sensibilité de ses transitions électroniques intra-configurationnelles $4f^n \rightarrow 4f^n$ à l'environnement local [47,51]. En outre, cet ion possède un diagramme de niveaux d'énergie simple (**Figure 38b**) avec un grand écart énergétique entre le premier niveau fondamental 7F et le premier niveau excité 5D ($\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$), seuls les ions possédant une différence d'énergie entre ces deux niveaux égale à l'énergie d'excitation subissent un élargissement. Des études FLN avec différents ions de terre rare ont montré que ces ions occupent des sites bien définis dans la structure [47,52,53]. On peut citer notamment les études avec les ions: Pr^{3+} ($^3H_4 \rightarrow ^3P_0$) [54], Nd^{3+} ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$..) [55], Sm^{3+} ($^6H_{5/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$) [12] et Eu^{3+} ($^7F_0 \rightarrow ^5D_{0,1,2,3,..}$) [56,57].

Deux types d'élargissement peuvent être observés : homogène et inhomogène. La **Figure 37** montre la différence entre ces deux processus.

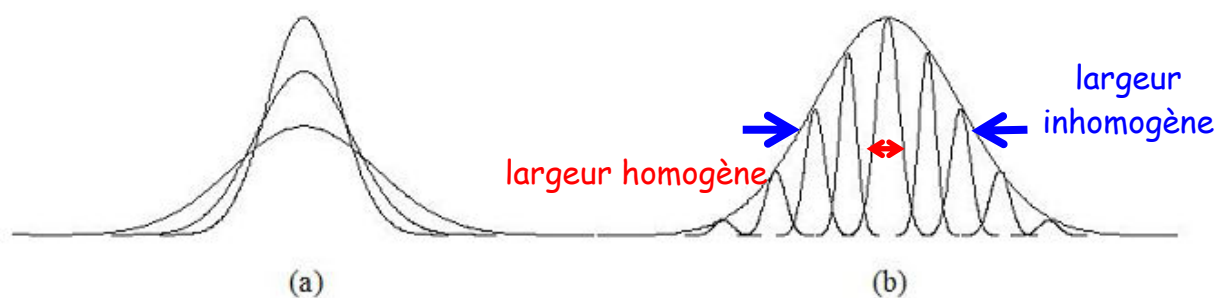


Figure 37: Illustration des différents types d'élargissement **a)** homogène et **b)** inhomogène. L'enveloppe inhomogène est l'enveloppe des raies homogènes propres à chaque ion.

V.2.1 Élargissement homogène

L'élargissement homogène est relatif à chaque atome pris isolément et sans interaction avec les autres ions. Il est qualifié d'homogène car tous les ions luminescents sont affectés de manière identique. La largeur est infiniment petite, de l'ordre de quelques cm^{-1} à température ambiante et 10^{-2} cm^{-1} à 10K. La forme d'une raie homogène est une Lorentzienne. L'élargissement dépend de plusieurs facteurs : la durée de vie radiative des niveaux excités, le couplage électron-phonon, l'interaction ion-ion [58]. À une température supérieure à environ 20K, l'interaction électron-phonon est le couplage dominant qui affecte la largeur homogène [59].

V.2.2 Élargissement inhomogène

L'élargissement inhomogène est dû à une variation du champ cristallin dans le solide. Dans le cas des verres, les ions de la matrice ne se trouvent pas dans le même environnement. La largeur inhomogène est de l'ordre de $100\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ pour la majorité des transitions 4f des ions de terre rare dans les verres [60]. Par contre, la largeur est inférieure à 1 cm^{-1} dans les cristaux [61]. La forme d'une raie inhomogène est une Gaussienne.

V.3 Conditions d'enregistrement

Les spectres de photoluminescence et les courbes de déclin ont été enregistrés au Laboratoire de Photonique d'Angers (**LPHIA**), avec l'aide de Dr Nathalie GAUMER et Pr Stéphane CHAUSSEMENT. Les spectres toutes bandes ont été obtenus en excitant les échantillons à 532 nm à l'aide d'un laser Nd-YAG pulsé (Quanta Ray Spectra Physics), avec une largeur d'impulsion de 6 ns et une vitesse de répétition de 10 Hz. La luminescence de l'échantillon a été collectée et focalisée sur la fente d'entrée d'un spectromètre THR 1500 Jobin-Yvon et ensuite détectée par un tube photomultiplicateur (PMT Hamamatsu R943-02) refroidi à -20°C pour diminuer le nombre d'impulsions parasites. Afin de compter les

impulsions transmises, le PMT a été connecté à un système électronique de comptage de photons.

Pour les mesures FLN, l'excitation se fait à l'aide d'un laser accordable à colorant de type "SL4000 Dye" pompé par le laser Nd-YAG. Pour la sonde Eu^{3+} , le colorant est un mélange de rhodamine 610 (B) de chlorure 590 (6G) ajusté empiriquement afin d'obtenir une émission laser accordable entre 570 et 580 nm. Toutes les mesures FLN ont été effectuées à 77 K en refroidissant l'échantillon dans un cryostat à azote liquide afin de diminuer l'élargissement homogène des raies. Les mesures de déclin se font avec le même montage expérimental que celui de la luminescence à l'exception du système de traitement électronique qui est remplacé par un système plus performant (analyseur multicanal Stanford SR430) via un amplificateur du signal rapide avec un temps de pause de 10,24 μs . Les mesures de luminescence et de déclin sont également réalisées à 77K.

V.4 Spectre toute bande à 77K

Les spectres de luminescence du verre et de la vitrocéramique ZLAG à 77K obtenus après excitation à 532 nm (domaine de la transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$) sont présentés dans la **Figure 38a**. Ces spectres montrent dans l'ensemble des bandes larges en raison de la diversité des environnements locaux occupés par les ions de terre rare dans le verre et la vitrocéramique. Les différentes transitions observées peuvent être identifiées à l'aide du diagramme des niveaux d'énergie des ions Eu^{3+} présenté dans la **Figure 38b**: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (577 nm), ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (585 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (595 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (620 nm).

La transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, strictement interdite pour les transitions dipolaires électriques et magnétiques de par les règles de sélection ($J = 0 \rightarrow J' = 0$) est cependant présente mais avec une intensité relativement faible. L'apparition de cette transition est due à un mélange entre les différents états J (J-mixing) pour une faible symétrie de site comme C_s , C_n ou C_{nv} . Pour le verre et la vitrocéramique, la largeur à mi-hauteur de cette bande est de l'ordre de 36 cm^{-1} (**Tableau 22**). Cette valeur est similaire à celle trouvée dans les verres fluorés, mais beaucoup plus faible que celles des verres d'oxyde (100 cm^{-1} dans le verre aluminoborosilicate [20], 60 cm^{-1} dans les verres de tellure et niobium [62]). L'émission des niveaux ${}^5\text{D}_1$, ${}^5\text{D}_2$ et aussi ${}^5\text{D}_3$ sont généralement observées dans les matrices à faible énergie de phonon. Ceci peut s'expliquer par le fait que la probabilité de désexcitation non-radiative entre les états ${}^5\text{D}_j$ et ${}^5\text{D}_0$ est faible ($\sim 10\,000\text{ cm}^{-1}$) [63]. La structure très résolue entre 585 et 590 nm n'est pas expliquée, mais elle a été déjà observée dans le verre ZBLA [63]. La bande dans la région

580-600 nm apparaît moins résolue dans la vitrocéramique en comparaison du verre. Cela peut s'expliquer par la présence des ions Eu^{3+} à la fois dans les zones vitreuse et cristallisée.

Il est bien connu que le rapport d'intensité des bandes $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2/^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ peut mesurer la distorsion à partir de la symétrie d'inversion de l'environnement local des ions Eu^{3+} [64]. La transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a un caractère dipolaire électrique : elle est donc interdite pour l'ion libre mais devient permise lorsque l'ion est placé dans un site non centrosymétrique. En revanche, la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ dipolaire magnétique est permise et son intensité est indépendante de l'environnement de l'ion. Afin d'estimer correctement la surface de la bande $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, il faut tenir compte de l'épaule correspondant à la transition $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$. Pour le verre et la vitrocéramique, cette bande a été donc ajustée avec une fonction Gaussienne et soustraite à la bande $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Le rapport des surfaces est donné dans le **Tableau 22**. Comme on le voit, le rapport diminue légèrement quand on passe du verre à la vitrocéramique, indiquant en moyenne des sites plus symétriques dans cette dernière matrice.

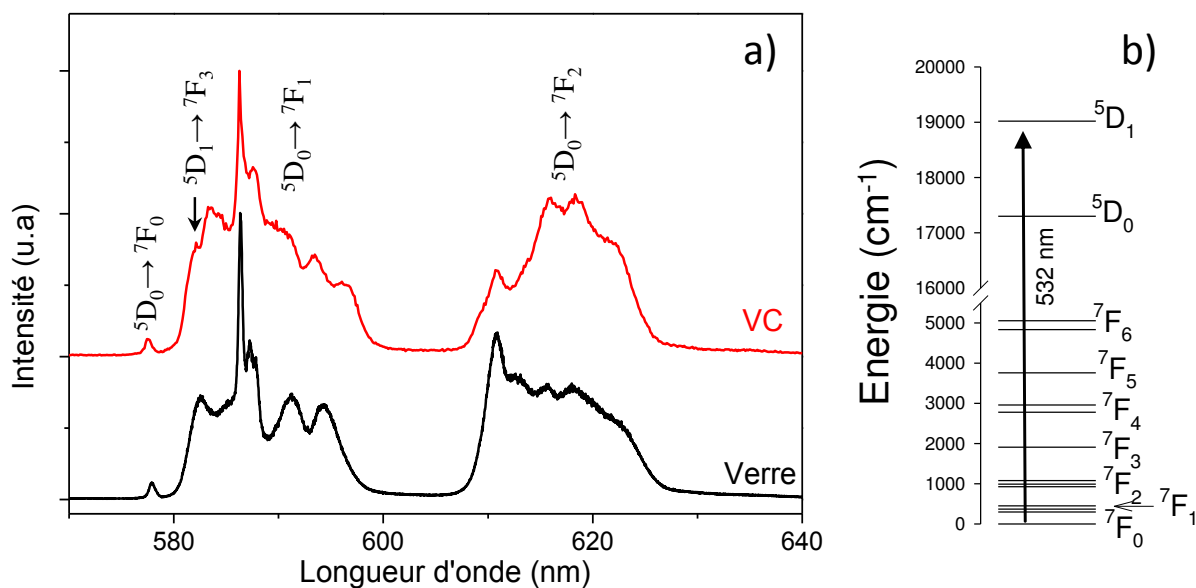


Figure 38: a) Spectres de photoluminescence du verre et de la vitrocéramique ZLAG: 1% Eu^{3+} à 77 K après excitation à 532 nm b) Schéma des niveaux d'énergie des ions Eu^{3+} .

Tableau 22: Position et largeur de la bande $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ et rapport des surfaces ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) dans le verre et la vitrocéramique (VC) ZLAG. Comparaison avec d'autres verres fluorés.

Matériau	Réf.	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$		Rapport $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
		λ (cm ⁻¹)	largeur (cm ⁻¹)	
verre ZLAG	ce travail	17303	36	1,3
VC ZLAG	ce travail	17314	36	1,0
verre ZBLAN	[65]	~17310	42	~1
verre ZL	[20]	~17300	35	~1
verre ZBYA	[47]	17307	46	1,2

V.5 Spectres FLN

V.5.1 Analyse des spectres

Afin d'obtenir plus d'informations sur la structure locale et sur la symétrie des sites des ions de terre rare, nous avons effectué des mesures FLN à 77 K pour le verre et la vitrocéramique. Différentes longueurs d'onde d'excitation autour de la raie d'absorption de la transition $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ ont été utilisées pour exciter les ions dans les différents types de sites [66,67]. Les spectres FLN des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ du verre et de la vitrocéramique ZLAG dopé Eu^{3+} sont présentés dans les **Figures 39a** et **39b**. L'effet d'affinement de raie apparaît clairement, en particulier dans les domaines 575,6-578,8 nm et 577-578,75 nm respectivement pour le verre et la vitrocéramique. En dehors de ces domaines de longueur d'onde, les composantes Stark de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ne sont pas discernables et ne peuvent plus être résolues.

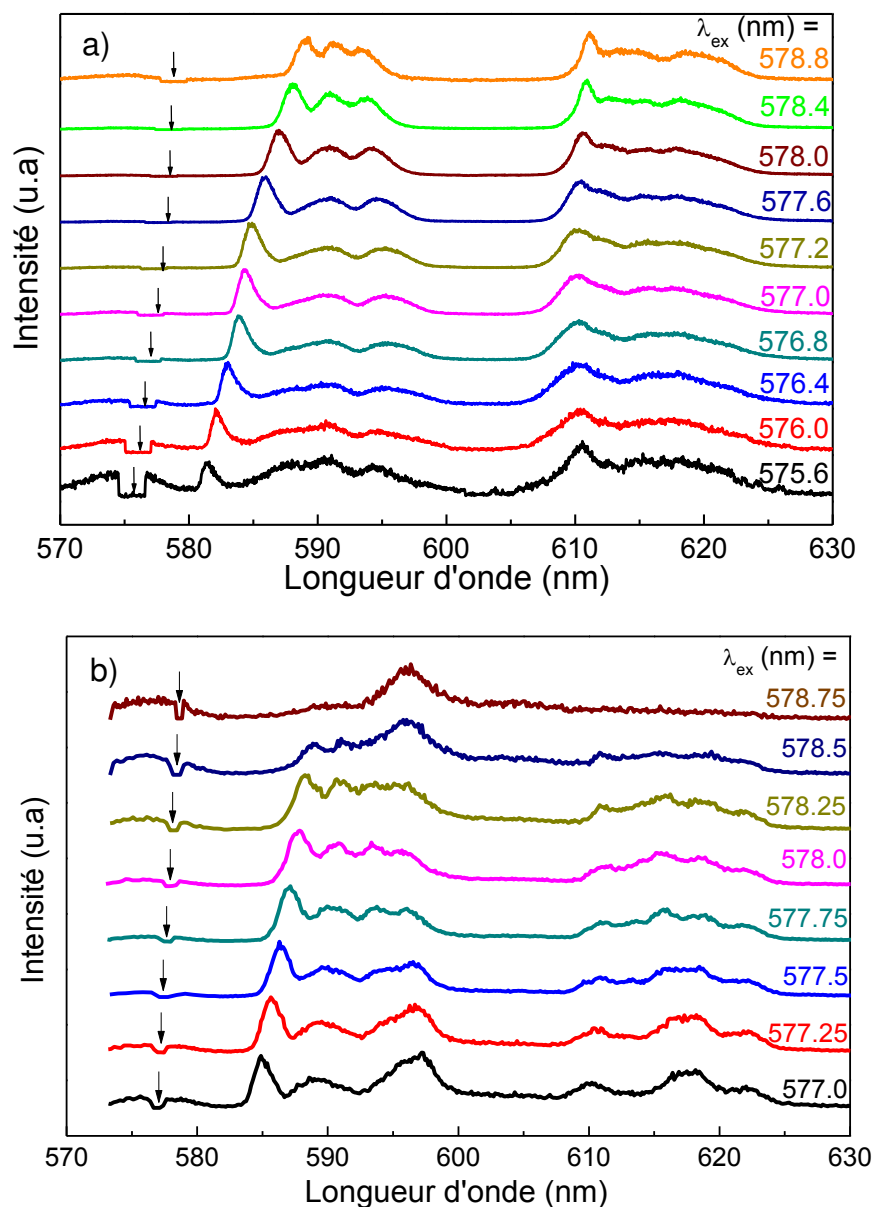


Figure 39: Spectres FLN des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ des ions Eu^{3+} pour a) le verre et b) la vitrocéramique ZLAG en utilisant les longueurs d'ondes d'excitation indiquées dans la figure et marquées par une flèche. Les mesures ont été effectuées à 77K.

Pour les longueurs d'ondes d'excitation supérieures à 577,2 nm, trois pics distincts peuvent être observés pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ du verre, ce qui signifie que les ions Eu^{3+} sont situés dans des sites avec une symétrie C_{2v} ou plus basse (voir **Chapitre I, Tableau 2**). Pour les longueurs d'onde inférieures à 577,2 nm, on observe plus que trois pics, indiquant l'existence d'au moins deux sites. Les spectres du verre ont donc été déconvolués avec trois Gaussiennes pour $\lambda > 577,2$ nm et avec six gaussiennes pour les autres spectres ; un exemple de résultats de la déconvolution sont représentés sur la **Figure 40a**. Pour chaque site, la surface des trois gaussiennes ainsi que la largeur à mi-hauteur des deux composantes Stark de

faible énergie (E_+ et E_-) doivent être égales (**Figure 41**); l'affinement tient compte de ces contraintes. Les deux distributions de sites du verre sont notées S_{V1} et S_{V2} .

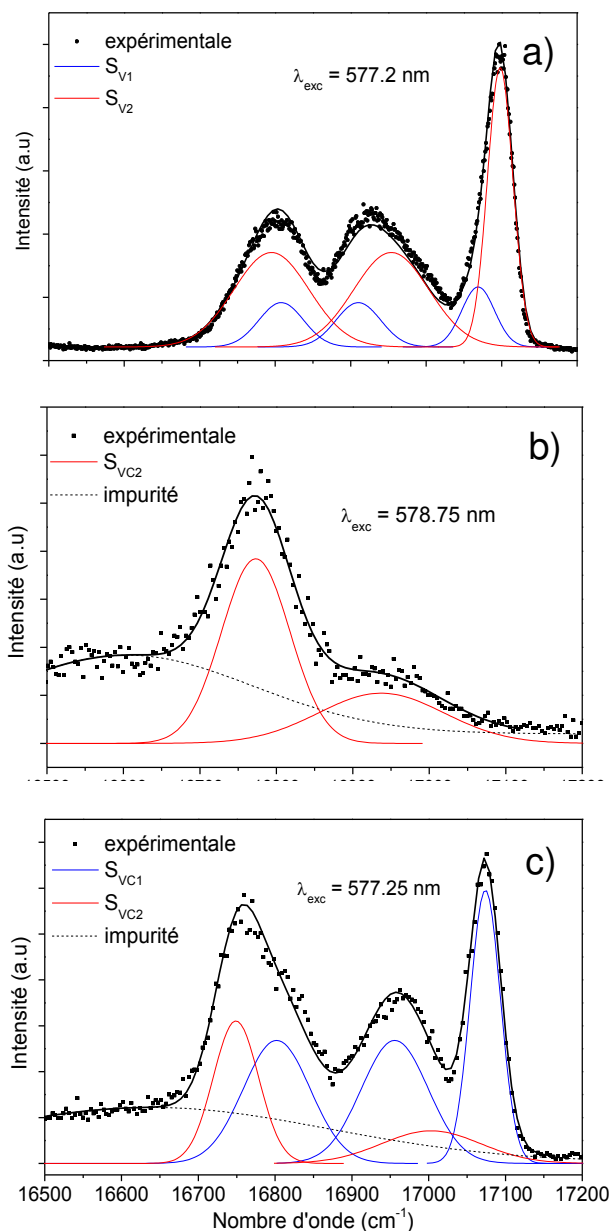


Figure 40: Spectres FLN de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ excitée sélectivement dans la bande $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ et déconvolution à l'aide de Gaussiennes **a)** du verre ZLAG après excitation à 577,2 nm, et **b)-c)** de la vitrocéramique avec une excitation à 577,25 nm et 588,75 nm respectivement. La somme des Gaussiennes est également montrée en trait noir plein.

La forme des spectres de la vitrocéramique apparaît différente de celle du verre. Pour les excitations de faible énergie, le spectre de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ obtenu pour une excitation de 578,75 nm possède seulement deux pics, ce qui signifie que la symétrie d'une partie des sites de la vitrocéramique est tétragonale (C_4 , C_{4v} , D_{4h} ,...). Plus précisément,

l'éclatement de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ en deux pics correspond à des sites de symétrie C_4 ou C_{4v} , compte tenu des contraintes imposées par la présence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Le résultat de la déconvolution de ce spectre est représenté sur la **Figure 40b**; la surface et largeur à mi-hauteur de la composante Stark à faible énergie doivent être le double de celles de la composante Stark à haute énergie. Afin d'avoir un résultat exploitable, nous avons dû ajouter une bande large qui peut correspondre à des impuretés qui luminescent. Pour les énergies d'excitation les plus élevées, un autre site avec une symétrie inférieure est également présent puisque l'on observe plus de trois pics. La déconvolution des spectres de la vitrocéramique a donc été effectuée en utilisant cinq gaussiennes, comme illustré sur la **Figure 40c**. Les deux distributions de sites de la vitrocéramique sont notées S_{VC1} et S_{VC2} (pour le site de symétrie tétragonale).

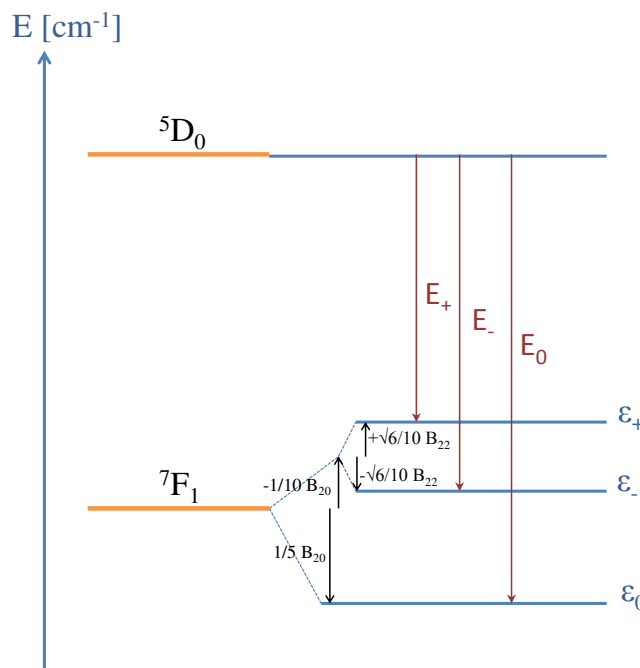


Figure 41: Éclatement du niveau 7F_1 de l'ion Eu^{3+} sous l'effet du champ cristallin.

Les énergies des composantes Stark de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ obtenues par déconvolution pour les différentes distributions de site ont été tracées en fonction de l'énergie d'excitation $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (**Figure 42**). Les droites de régression linéaire pour chaque type de site ont été rajoutées pour guider l'œil. On observe que l'écart entre les composantes Stark 7F_1 augmente avec l'énergie de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

Le verre et la vitrocéramique contiennent chacun deux types de sites. Pour le verre, le site S_{V1} présente un éclatement plus fort et est *a priori* moins symétrique que le site S_{V2} . Le

site S_{V1} n'est plus observé quand l'énergie d'excitation est inférieure à 17325 cm^{-1} (soit $577,2 \text{ nm}$) car dans cette gamme d'énergie, il est masqué par le site S_{V2} . Dans la vitrocéramique, nous observons que le site S_{VC1} est similaire au site S_{V1} trouvé dans le verre car les points suivent une même régression linéaire. Ce site peut donc être attribué aux ions Eu^{3+} présents dans les zones vitreuses de la vitrocéramique. En conséquence, le second site S_{VC2} , plus symétrique, peut être associé aux ions Eu^{3+} présents dans la phase cristallisée, en accord avec la symétrie quasi-tétraгонаle de la phase X comme on l'a vu dans l'étude MET.

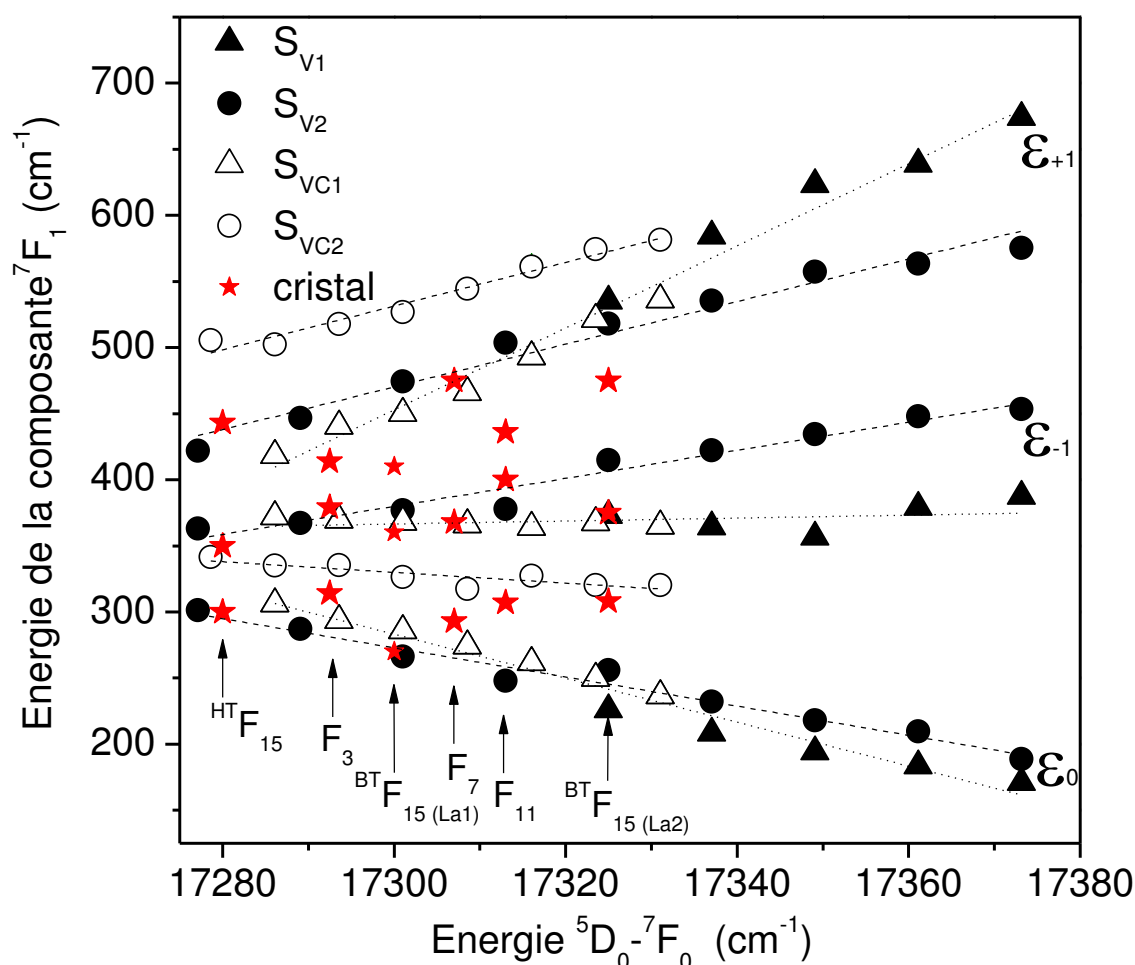


Figure 42: Energies des composantes Stark 7F_1 en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour les différents sites du verre (S_{V1} et S_{V2}), de la vitrocéramique (S_{VC1} and S_{VC2}) et des composés cristallisés: $F_3 = \text{LaF}_3$, $F_7 = \text{LaZrF}_7$, $F_{11} = \text{LaZr}_2\text{F}_{11}$, $F_{15} = \text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ (BT ou α avec 2 sites La1 et La2 et HT ou β avec un seul site) [8,20]. Les lignes en pointillé correspondent à la régression linéaire effectuées sur les valeurs expérimentales d'un site.

In fine, l'évolution de l'environnement des ions Eu^{3+} après céramisation peut être décrite comme suit : le site le plus symétrique S_{V2} se transforme en un site plus symétrique, donnant le site S_{VC2} dans la vitrocéramique. La conséquence est qu'il ne masque pas les sites

S_{VC1} occupés par les ions Eu^{3+} dans les zones vitreuses au contraire de ce qui se passe dans le verre: les ions Eu^{3+} dans la partie vitreuse résiduelle de la vitrocéramique gardent donc le même environnement que dans le verre de départ (site S_{V1}).

Nous avons également comparé les énergies des composantes Stark de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ avec celles rapportées dans la littérature pour LaF_3 , Eu^{3+} et pour des composés du système ZrF_4-LaF_3 [8,20]. Le **Tableau 23** rassemble quelques données structurales sur ces phases.

Tableau 23: Coordinence (C.N.), symétrie du site et forme des polyèdres de la terre rare pour les différents composés du système ZrF_4-LaF_3 .

Composé	Eu^{3+} (mol%)	Symétrie du site	C.N.	Réf
$LaZrF_7$	3	C_1	8	[20]
$LaZr_2F_{11}$	3	D_2	8	[20]
$\beta_LaZr_3F_{15}$	5	C_2	8	[20]
$\alpha_LaZr_3F_{15}$	5	C_s (La1 et La2)	9	[8]
LaF_3	7	C_2	9	[20]

Du côté des basses énergies de la distribution, la phase $\beta-LaZr_3F_{15}$ donne le meilleur modèle pour le site S_{V2} du verre, avec une symétrie de site C_2 pour La^{3+} et une coordinence égale à 8. À plus haute énergie, les composantes du site S_{V1} du verre s'accordent mieux avec celle de la phase $LaZrF_7$; la coordinence de la terre rare dans cette phase est aussi égale à 8 et la symétrie de site est C_1 . Cela peut confirmer que la symétrie du site de S_{V1} est plus basse que celle du site S_{V2} .

Les conclusions de Ribeiro *et al.* [20] sur la comparaison des verres binaires ZrF_4-LaF_3 avec les phases cristallines sont en accord avec nos résultats. Mais au contraire de notre étude, une seule distribution de site a été identifiée. En fait, l'interprétation des spectres FLN de verres fluorés (ZBL, ZBYA, ZBLAN, fluoroindate, ...) avec une ou deux distributions de sites a fait l'objet de nombreuses controverses [47,63,65,68]. Dans certains articles, les auteurs ont expliqué l'apparition de plus de trois pics dans les spectres FLN par l'excitation non sélective causée par la bande latérale de phonon (en anglais PSB pour "phonon sideband") associée au niveau 5D_0 . De part le couplage entre les photons d'excitation et les phonons de la matrice, des sites d'énergie différente de celle correspondant à l'énergie incidente peuvent être excités. On a alors la superposition des spectres d'au moins deux distributions de sites. Ce phénomène est en général observé lorsque l'on excite les sites de plus haute énergie [46]. Bien que cette hypothèse ne puisse être exclue, notre interprétation des spectres FLN est cohérente avec

l'existence de deux distributions de sites dans le verre ZLAG, notamment du fait que le site S_{V1} (qui pourrait être due à l'absorption PSB), est clairement identifiée dans la partie vitreuse de la vitrocéramique. Une étude complémentaire résolue en temps de la luminescence de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ devrait être menée pour confirmer ou non la présence d'une seule ou de plusieurs distributions de sites dans le verre.

V.5.2 Force du champ cristallin

Afin de comparer la force du champ cristallin [69] des différents types de sites dans le verre et la vitrocéramique ZLAG avec d'autres verres fluorés, nous avons calculé les paramètres du champ cristallin B_q^k . Une approximation de premier ordre a été utilisée, en supposant que l'éclatement du niveau 7F_1 dépend des termes $k = 2$ du second ordre du potentiel du champ cristallin [61]. Le paramètre de champ cristallin moyen S_2 est alors obtenu en utilisant les équations suivantes [51]:

$$S_2 = \sqrt{\frac{1}{5}(B_{20}^2 + 2B_{22}^2)} \quad (\text{Equation V.1})$$

$$\text{avec } B_{20} = -\frac{5}{3}(\varepsilon_{+1} + \varepsilon_{-1} - 2\varepsilon_0) \text{ et } B_{22} = \frac{5}{\sqrt{6}}(\varepsilon_{+1} - \varepsilon_{-1})$$

où ε_0 , ε_{+1} et ε_{-1} représentent les énergies des composantes Stark 7F_1 (voir la **Figure 42**).

La **Figure 43** rassemble les résultats obtenus pour les différents sites en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Elle montre également une comparaison des valeurs S_2 publiées pour différents verres fluorés [8,20,46,56,70]. Comme pour tous les verres, le paramètre du champ cristallin diminue avec la longueur d'onde d'excitation de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ mais la variation des deux types de sites est assez différente ce qui peut confirmer notre hypothèse sur l'existence des deux sites: le paramètre S_2 du site S_{V1} augmente plus rapidement que celui du site S_{V2} , indiquant donc une variation plus grande de l'environnement local pour les ions Eu^{3+} dans le site S_{V1} du verre. D'autre part, la variation du champ cristallin du site S_{V1} du verre est proche de celle du verre de fluorobéryllate, avec cependant des valeurs plus faibles. En ce qui concerne le site moins symétrique S_{V2} du verre, la variation de la force du champ cristallin est similaire à celle observée dans les verres de fluorozirconate et de fluorindate. Plus précisément, les valeurs sont comparables à celles du verre ZBYA mais légèrement plus élevées que celle du verre ZBLAN. Ceci est cohérent avec la rigidité du réseau vitreux qui augmente avec la température de la transition vitreuse (voir **Tableau 24**).

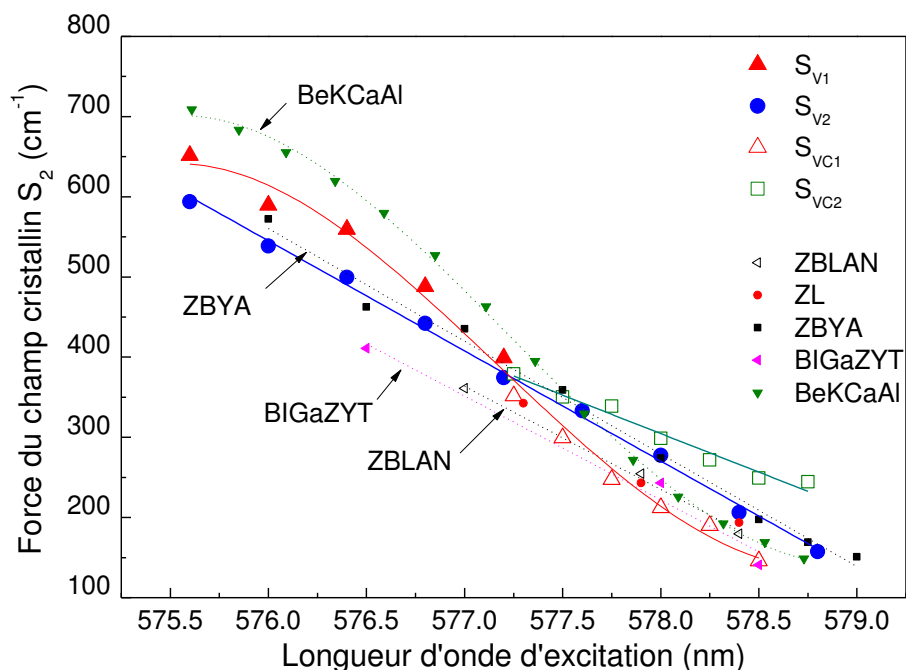


Figure 43: Force du champ cristallin en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour les différents sites observés dans le verre, la vitrocéramique ZLAG et dans d'autres verres fluorés: (fluorozirconates = ZBLAN, ZL et ZBYA, fluoroindate = BIGaZYT et fluoroberyllate = BeKCaAl). Les lignes droites (= ZLAG, en pointillés = autres verres) correspondent à la régression linéaire sur les valeurs expérimentales du paramètre S , sauf pour BeKCaAl et les sites S_{V1} - S_{VC1} du verre et VC ZLAG.

Tableau 24: Composition des différents verres fluorés utilisés et leurs températures de transition vitreuse.

Acronyme	Composition (mol%)	Tg (°C)	Réf
ZBLAN	53ZrF ₄ 20BaF ₂ 4LaF ₃ 3AlF ₃ 20NaF	272	[70]
BIGaZYT	30BaF ₂ 18InF ₃ 12GaF ₃ 20ZnF ₃ 10YbF ₃ 6ThF ₄ 4 ZrF ₄	330	[65]
ZBYA	50ZrF ₄ 33 BaF ₂ 10YF ₃ 7AlF ₃	334	[46]
ZLAG	70,2ZrF ₄ 23,5LaF ₃ 0,6AlF ₃ 5,8GaF ₃	403	ce travail

Le comportement différent des deux types de sites peut être interprété en considérant le rôle joué par le fluorure de terre rare dans la structure vitreuse. Dans le verre de fluoroberyllate construit comme la silice à partir des entités tétraédriques, il agit comme modificateur de réseau [56] et entre en compétition avec le réseau formateur en raison de la grande différence de taille entre les ions Be²⁺ et TR³⁺. Cette caractéristique donne lieu à des variations plus grandes de la force du champ cristallin et donc à une distribution plus large des environnements. Dans les verres de fluoro-zirconate de type ZBLA ou ZBLAN, le fluorure de terre rare agit comme intermédiaire ou formateur de réseau parce que les tailles des ions TR³⁺

sont comparables à celles des ions Zr^{4+} [47] (compte tenu de l'énergie de liaison La-F plus faible que celle de Zr-F, il est préférable de parler d'intermédiaire uniquement). Par conséquent, nous suggérons que les sites S_{V1} et S_{V2} correspondent aux ions Eu^{3+} respectivement en dehors et dans le réseau vitreux. Avec cette attribution, nous pouvons comprendre pourquoi les sites S_{V1} restent présents après céramisation; comme les ions de terre rare qui occupent ces sites jouent le rôle de modificateur du réseau, ils augmentent la stabilité du verre et évitent donc la cristallisation. À l'inverse, les zones où les ions de terre rare occupent les sites S_{V2} , ces ions vont déstabiliser le verre et donc favoriser la recristallisation. Le rôle de modificateur pour une partie de TRF_3 semble donc en accord avec les résultats de la Dynamique Moléculaire.

La **Figure 44** compare les paramètres de champ cristallin des composés cristallisés du système ZrF_4 - LaF_3 considérés précédemment. Nous avons également ajouté le composé KY_3F_{10} pour lequel la symétrie du site de la terre rare est tétragonale (C_{4v}); la coordinence est de 8 [57]. On vérifie à nouveau que la force du champ cristallin du site S_{V2} du verre est proche de celle de β - $LaZr_3F_{15}$, de même pour le site S_{V1} avec $LaZrF_7$. En ce qui concerne le site S_{VC2} de la vitrocéramique, de symétrie tétragonale, le point correspondant à KY_3F_{10} se trouve sur la droite de régression linéaire représentative de la variation de S_2 pour ce site.

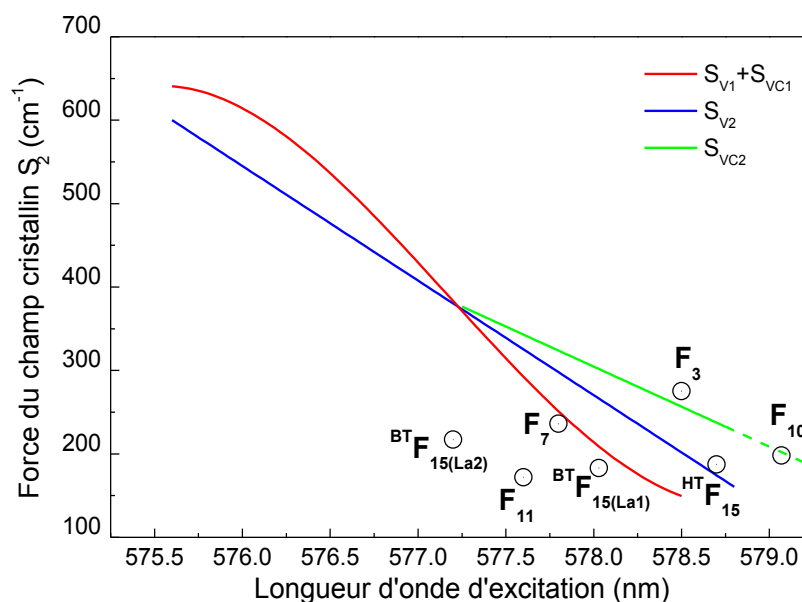


Figure 44: Force du champ cristallin en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour les différents sites observés dans le verre, la vitrocéramique ZLAG et dans quelques composés cristallisés : $F_3 = LaF_3$, $F_7 = LaZrF_7$, $F_{11} = LaZr_2F_{11}$, $F_{15} = LaZr_3F_{15}$ (BT ou α avec 2 sites La1 et La2 et HT ou β avec un seul site), $F_{10} = KY_3F_{10}$.

V.5.3 Déclins de luminescence

En complément de la spectroscopie de luminescence, nous avons effectué des mesures de déclins afin d'identifier les différents sites. La **Figure 45** présente les courbes de déclin des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ dans le verre et la vitrocéramique ZLAG, après excitation à 532 nm; les émissions sont collectées à différentes longueurs d'onde, de 586,3 à 594,3 nm pour le verre et de 586,1 à 593,7 nm pour la vitrocéramique.

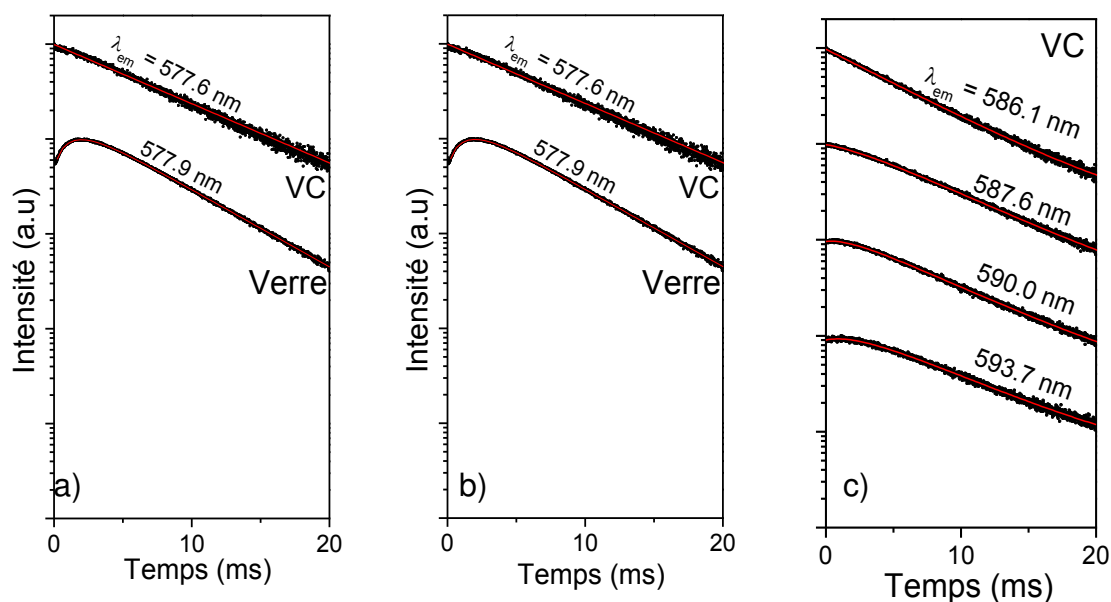


Figure 45: Courbes de déclin à 77 K du verre et de la vitrocéramique ZLAG après excitation à 532 nm pour les émissions **a)** $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, **b)** et **c)** $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. La longueur d'onde où l'intensité d'émission est collectée est indiquée sur chaque courbe. L'ajustement à l'aide de l'équation (Equation V.7) apparaît en rouge.

Au temps courts, le déclin des émissions $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (**Figure 45a**) ainsi que le déclin de certaines émissions de $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (**Figure 45b**) présentent de manière évidente un temps de montée initial. Au temps plus longs, tous les déclins peuvent être ajustés par une simple exponentielle, même si un comportement de double exponentielle était attendu, en raison de l'existence des deux types de sites. Cependant, il peut être également une indication de la symétrie proche des deux sites dans le verre. Le temps de montée peut être expliqué par le fait que le niveau 5D_0 peut être partiellement peuplé par des relaxations à partir des niveaux plus élevés 5D_1 du même ion ou par transfert d'énergie à partir d'ions voisins [71].

Pour simuler les différents déclin d'émissions observés, nous avons établi le système d'équations suivant:

équation de la population du multiplet 5D_1 :

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -(w_1 + w_{nr})n_1(t) \text{ avec } n_1(t=0) = N_1 \text{ et } w_1 + w_{nr} = \frac{1}{\tau_1} \quad (\text{Equation V.2})$$

équation de la population du multiplet 5D_0 :

$$\frac{dn_0(t)}{dt} = -w_0n_0(t) + w_{nr}n_1(t) \text{ avec } n_0(t=0) = N_0 \text{ et } w_0 = \frac{1}{\tau_0} \quad (\text{Equation V.3})$$

où n_0 et n_1 représentent, respectivement, le nombre d'ions Eu^{+1} excités sur les multiplets 5D_0 et 5D_1 , w_0 et w_1 les probabilités d'émission spontanée, w_{nr} la probabilité de transition non radiative et τ_0 , τ_1 les durées de vie des multiplets 5D_0 et 5D_1 respectivement. Le schéma de la **Figure 46** illustre le modèle considéré.

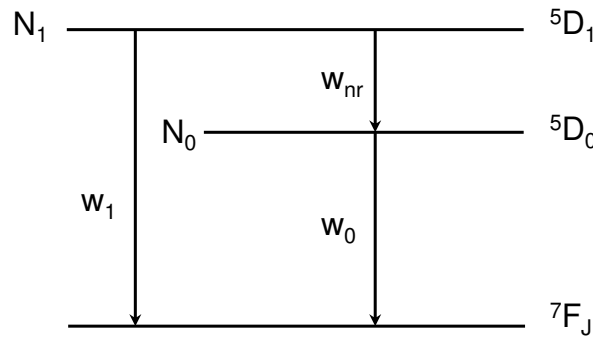


Figure 46: Diagramme d'énergie de l'euporium.

La résolution de ce système permet d'obtenir la dépendance temporelle des populations des multiplets 5D_0 et 5D_1 .

$$n_1(t) = N_1 \exp[-(w + w_{nr})t] \quad (\text{Equation V.4})$$

$$\frac{dn_0(t)}{dt} + w_0n_0(t) = w_{nr}N_1 \exp[-(w_1 + w_{nr})t] \quad (\text{Equation V.5})$$

en posant comme fonction d'essai:

$$n_0(t) = N_0 \exp(-w_0t) + N_1[\exp(-w_0t) - \exp(-wt)] \quad (\text{Equation V.6})$$

avec $w = w_1 + w_{nr}$, l'équation finale de la population du niveau 5D_0 en fonction du temps est:

$$n_0(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + B \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right] \quad (\text{Equation V.7})$$

avec : $A = N_0$ et $B = \frac{N_1 w_{nr} \tau_0 \tau_1}{\tau_0 \tau_1}$ les paramètres d'intensité, $\tau = 1/w_0$ et $\tau_r = 1/w$,

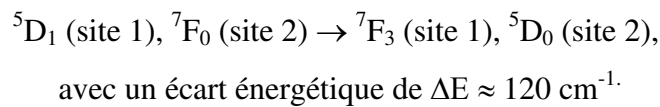
τ_r est le temps de montée, τ la durée de vie du niveau émetteur 5D_0 du site.

Les résultats de la procédure d'ajustement sont rassemblés dans le **Tableau 25**. Les temps de montée relativement longs (quelques ms) dans les verres et aussi dans les vitrocéramiques pour certaines longueurs d'onde excitation font plutôt penser à un mécanisme de transfert d'énergie entre ions plutôt qu'à une relaxation multiphonons pour peupler le niveau 5D_0 . On peut estimer la probabilité de relaxation multiphonon à partir de l'équation du gap (voir **chapitre I-§ II.1.4.3**). En prenant les paramètres d'un verre de fluorozirconate ($B = 2.10^{10} \text{ s}^{-1}$ et $C = 5,6.10^{-3} \text{ cm}$ à 300K [72]), $\Delta E \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ entre les niveaux 5D_0 et 5D_1 et $\hbar\omega \sim 600 \text{ cm}^{-1}$, on arrive à $w_{nr} = 1,23 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ soit $1/w_{nr} = 0,8 \text{ } \mu\text{s}$ à 77K valeur très éloignée de la ms.

Tableau 25: Valeurs du temps de montée τ_r et de durée de vie τ du niveau 5D_0 du verre et de la vitrocéramique ZLAG sous excitation à 532 nm. Les mesures ont été effectuées à 77K.

Transition	Verre			Vitrocéramique		
	$\lambda_{em} \text{ (nm)}$	$\tau_r \text{ (ms)}$	$\tau \text{ (ms)}$	$\lambda_{em} \text{ (nm)}$	$\tau_r \text{ (ms)}$	$\tau \text{ (ms)}$
$^5D_0-^7F_1$	586,3	1,26	$5,51 \pm 0,01$	586,1	-	$5,98 \pm 0,01$
	587,7	1,70	$5,81 \pm 0,01$	587,6	2.60	$6,5 \pm 0,1$
	591,1	1,48	$5,88 \pm 0,01$	590,0	1.75	$6,7 \pm 0,1$
	594,3	1,57	$5,92 \pm 0,01$	593,7	2.30	$6,8 \pm 0,2$
$^5D_0-^7F_0$	577,9	1,39	$5,31 \pm 0,01$	577,6	-	$6,96 \pm 0,02$

Le transfert d'énergie entre les sites de haute et basse énergie a été détecté dans des verres de fluorozirconate dopés Eu^{3+} [63]; le mécanisme est le suivant (**Figure 47**):



Comme le montrent la **Figure 45** et le **Tableau 25**, la probabilité d'un transfert d'énergie apparaît plus grande dans le verre que dans la vitrocéramique, puisque le peuplement du niveau 5D_0 est instantané (sans temps de montée) dans la vitrocéramique. Ce résultat est cohérent avec la répartition des ions Eu^{3+} dans la vitrocéramique. En effet, chaque type de site est présent dans une seule des deux phases (cristalline ou vitreuse) de la vitrocéramique; il ne peut donc y avoir deux ions voisins avec des sites de haute et basse énergie alors que c'est possible dans le verre.

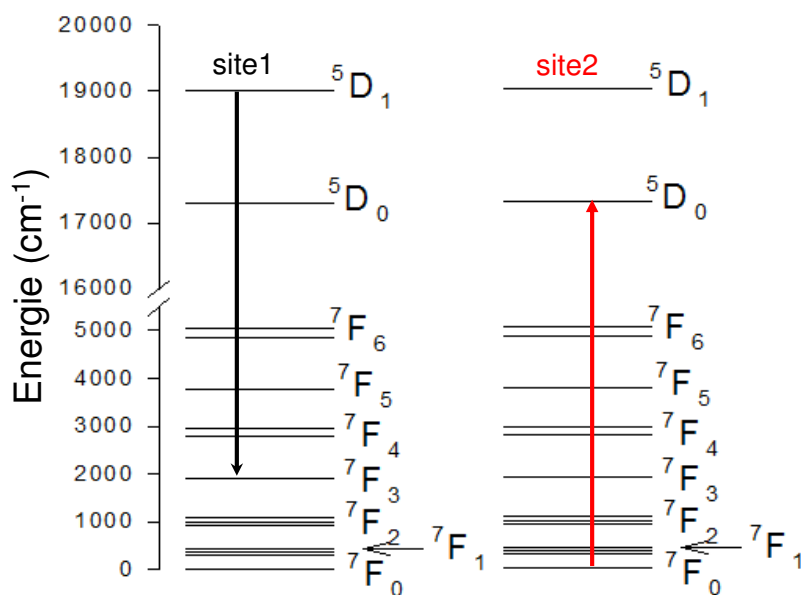


Figure 47: Mécanisme de transfert d'énergie entre les sites de haute et basse énergies pour deux ions Eu^{3+} .

La durée de vie observée dans la vitrocéramique est plus longue que celle observée dans le verre, en particulier pour la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ en raison de la plus haute symétrie qui joue un rôle important dans les règles de sélection. La valeur moyenne de la durée de vie du niveau $^5\text{D}_0$, de l'ordre de 5,3 ms pour le verre ZLAG est comparable à celle obtenue pour les verres ZBLAN (5,5 ms [20]) et ZBYA (5,2 ms [46]) à la même température (77K).

Pour compléter l'étude sur la vitrocéramique, nous avons également réalisé une excitation sélective et directe de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ de 577 à 578,75 nm et observé la luminescence à 597 nm, là où les deux sites devraient donner une émission (voir **Figure 40c**). Les déclins sont ajustés par une simple exponentielle (**Figure 48** et **Tableau 26**), sauf pour les excitations au-delà de 578 nm où une double exponentielle est nécessaire. Cet effet est probablement dû à la luminescence des impuretés détectées dans les spectres FLN enregistrés dans ce domaine spectral (voir **Figure 40b**); ils présentent une durée de vie beaucoup plus courte ($\sim 0,6$ ms) par rapport aux ions Eu^{3+} ($\sim 5,5$ ms). Les résultats sont montrés dans la **Figure 49**: la durée de vie reste à peu près constante avec les excitations de 577-578 nm puis augmente légèrement lorsque les sites $\text{S}_{\text{VC}2}$ prédominent.

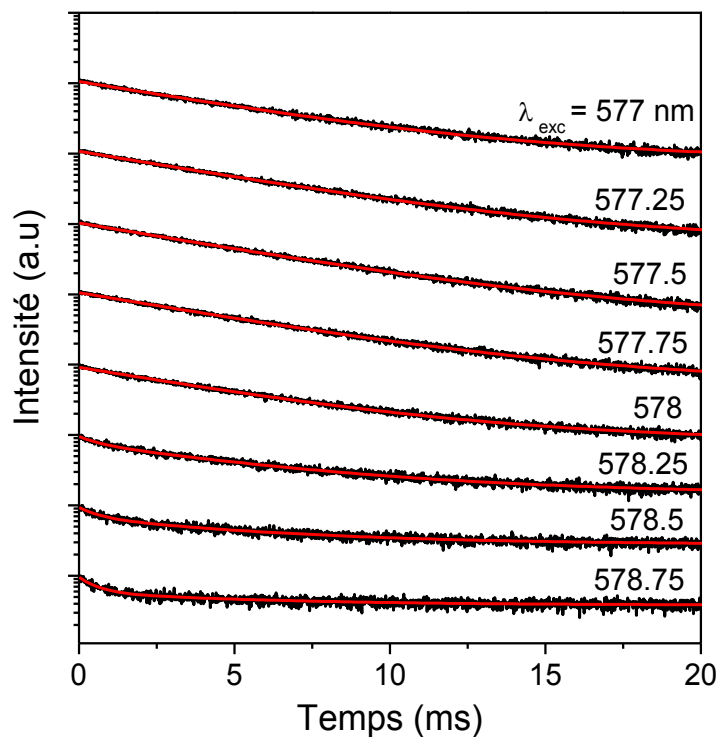


Figure 48: Courbes de déclin à 77 K de la transition $^5D_0-^7F_1$ de la vitrocéramique ZLAG à différentes excitations et collectées à 597 nm. La longueur d'onde d'excitation est indiquée sur chaque courbe. L'ajustement à l'aide de l'équation V.7 apparaît en rouge.

Tableau 26: Valeurs des durées de vie du niveau 5D_0 de la vitrocéramique ZLAG à différents excitations et observés à 597 nm. Les mesures ont été effectuées à 77K.

Transition	λ_{exc} (nm)	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)
$^5D_0 - ^7F_1$	577,00	$5,51 \pm 0,02$	-
	577,25	$5,53 \pm 0,02$	-
	577,50	$5,54 \pm 0,02$	-
	577,75	$5,52 \pm 0,02$	-
	578,00	$5,39 \pm 0,02$	-
	578,25	$5,92 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$
	578,50	$5,67 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$
	578,75	$5,72 \pm 0,5$	$0,6 \pm 0,1$

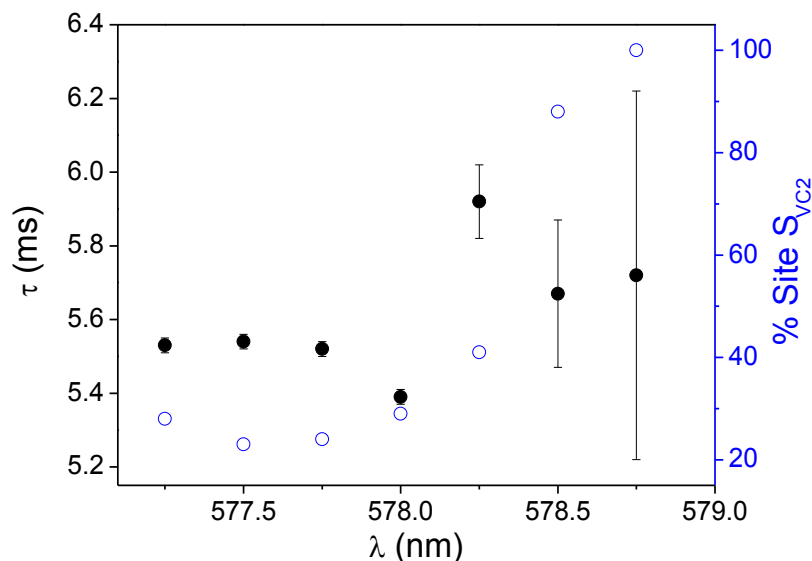


Figure 49: Durée de vie du niveau émetteur 5D_0 en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour la VC ZLAG mesuré à 597 nm. Le pourcentage du site le plus symétrique (S_{VC2}) déduit de la déconvolution Gaussienne des spectres FLN est également indiqué.

V.6 Conclusion

Cette partie, dédiée à la l'étude de la distribution des sites des ions Eu^{3+} dans le verre et la vitrocéramique ZLAG, a montré la présence de deux types de sites dans chacune des deux matrices. Au cours de la transition verre-cristal conduisant à la vitrocéramique, une partie des ions Eu^{3+} rentre dans la phase cristalline X; les sites des ions Eu^{3+} deviennent plus symétriques, passant de C_{2v} (ou d'une symétrie plus basse) à C_{4v} (ou C_4) en accord avec la symétrie quasi tétragonale déterminée pour la phase X. Nous avons constaté une grande similitude entre le site occupé par les ions Eu^{3+} dans la phase vitreuse résiduelle de la vitrocéramique et le site le moins symétrique trouvé dans le verre.

La force du champ cristallin de l'ion Eu^{3+} dans le verre ZLAG a été comparé à d'autres verres fluorés où les fluorures de terre rare agissent soit comme intermédiaire ou comme modificateur du réseau vitreux. Compte tenu de la variation du champ cristallin des sites avec l'énergie d'excitation, nous suggérons que les deux types de sites identifiés dans le verre correspondent aux ions Eu^{3+} dans le réseau (rôle d'intermédiaire) et en dehors du réseau (rôle de modificateur).

L'étude des déclins de luminescence du niveau 5D_0 a mis en évidence un mécanisme de transfert d'énergie entre ions Eu^{3+} dans le verre. Elle a également montré une durée de vie légèrement plus longue dans la vitrocéramique par rapport au verre, en relation avec la symétrie plus élevée du site occupé par Eu^{3+} dans la phase cristalline.

REFERENCES

- [1] J-J. Rousseau, A. Gibaud, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie* - 3ème édition, Dunod, (2007).
- [2] B. Dieudonné, B. Boulard, G. Alombert-Goget, A. Chiasera, Y. Gao, S. Kodjikian, M. Ferrari, Up- and down-conversion in Yb^{3+} - Pr^{3+} co-doped fluoride glasses and glass ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 377 (2013) 105–109.
- [3] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, Les fluorozirconates de terres rares LnZrF_7 , *Materials Research Bulletin*, 7 (1972) 319–325.
- [4] M. Poulain, B.C. Tofield, The structure of cubic YbZrF_7 , *Journal of Solid State Chemistry*, 39 (1981) 314–328.
- [5] J.P. Laval, J.F. Gervais, L. Fournès, J. Grannec, P. Gravereau, A. Abaouz, et al., Cationic Distribution in $\alpha\text{-MZr}_3\text{F}_{15}$ Series ($\text{M} = \text{Y, In, Ln, Tl}$), *Journal of Solid State Chemistry*, 118 (1995) 389–396.
- [6] B.C. Tofield, M. Poulain, J. Lucas, Non-stoichiometry in anion-excess ReO_3 phases; the structure of $\text{Zr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{F}_{3.2}\text{O}_{0.3}(\text{MX}_{3.5})$ by powder neutron diffraction, *Journal of Solid State Chemistry*, 27 (1979) 163–178.
- [7] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, Structure cristalline de SmZrF_7 . Relations structurales avec le type ReO_3 , *Journal of Solid State Chemistry*, 8 (1973) 132–141.
- [8] J. Dexpert-ghys, S.J.L. Ribeiro, P. Dugat, D. Avignant, Crystal structures and luminescence properties of $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$ and $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$, *Journal of Materials Chemistry*, 8 (1998) 1043–1050.
- [9] J.P. Laval, A. Abouz, Crystal chemistry of anion-excess ReO_3 -related phases: Crystal structure of $\beta\text{-PrZr}_3\text{F}_{15}$, *Journal of Solid State Chemistry*, 96 (1992) 324–331.
- [10] J. Rodriguez-Carvajal, FullProfSuite Program.
- [11] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*, 2 (1969) 65–71.
- [12] M. Mortier, A. Montéville, G. Patriarche, Devitrification of fluorozirconate glasses: from nucleation to spinodal decomposition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 284 (2001) 85–90.
- [13] R.W. Hopper, Stochastic theory of scattering from idealized spinodal structures: II. Scattering in general and for the basic late stage model. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 70 (1985) 111–142.
- [14] B. Boulard, C. Jacoboni, M. Rousseau, Raman spectroscopy vibrational analysis of octahedrally coordinated fluorides: Application to transition metal fluoride glasses, *Journal of Solid State Chemistry*, 80 (1989) 17–31.
- [15] T.I. Chuvaeva, O.S. Dymshits, V.I. Petrov, M.Y. Tsenter, A.A. Zhilin, V.V. Golubkov, Low-frequency Raman scattering and small-angle X-ray scattering of glasses inclined to phase decomposition, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 243 (1999) 244–250.

- [16] K.E. Lipinska-Kalita, F. Auzel, P. Santa-Cruz, Raman and spectroscopic studies of the early steps of crystallization in $\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-ErF}_3$ glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 204 (1996) 188–195.
- [17] R.M. Almeida, J.D. Mackenzie, Vibrational spectra and structure of fluorozirconate glasses, *The Journal of Chemical Physics*, 74 (1981) 5954–5961.
- [18] L. Samek, E. Czerwosz, The structure of fluorozirconate glasses modified with nitrogen, *Materials Research Bulletin*, 30 (1995) 3–9.
- [19] H. Inoue, I. Yasui, The study on the structure of $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-RF}_3$ (R=Al, La) glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 95–96, Part 1 (1987) 217–224.
- [20] S.J.L. Ribeiro, P. Dugat, D. Avignant, J. Dexpert-Ghys, Structure and crystallization of lanthanum fluorozirconate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 197 (1996) 8–18.
- [21] B. Dieudonné, Guides d'onde en verres et vitrocéramiques fluorés dopés terre rare élaborés par PVD pour l'émission dans le visible et la conversion de fréquence. Thèse de doctorat, Université du Maine, 2012.
- [22] F.L. Galeener, P.N. Sen, Theory for the first-order vibrational spectra of disordered solids, *Physical Review B*, 17 (1978) 1928–1933.
- [23] M. Olivier, Guides d'ondes ZBLA dopés Praséodyme réalisés par échange ionique pour émission dans le visible. Thèse de doctorat, Université Rennes 1, 2012.
- [24] S.L. Roux, Étude par dynamique moléculaire ab-initio des verres de chalcogénures GeS_2 et $(\text{M}_2\text{S})_{0.33}(\text{GeS}_2)_{0.66}$ M = Na, Ag. Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2008.
- [25] L. Verlet, Computer “experiments” on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions, *Physical Review*, 165 (1968) 201–211.
- [26] L. Verlet, Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159 (1967) 98–103.
- [27] R.W. Hockney, Potential Calculation and Some Applications, *Methods of Computational Physics*, 9 (1970) 136–211.
- [28] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, K.R. Wilson, A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters, *The Journal of Chemical Physics*, 76 (1982) 637–649.
- [29] C. Becquart, M. Perez, Dynamique moléculaire appliquée aux matériaux, *Technique de L'Ingénieur*, (2010).
- [30] A. Rahman, R.H. Fowler, A.H. Narten, Structure and Motion in Liquid BeF_2 , LiBeF_3 , and LiF from Molecular Dynamics Calculations, *The Journal of Chemical Physics*, 57 (1972) 3010–3011.
- [31] A. Uhlherr, D.R. MacFarlane, L.J. Moore, P.D. Thomas, Molecular Dynamics Investigation of the Structure and Stability of Zirconium - Barium - Rare Earth Fluoride Glasses, *Materials Science Forum*, 67&68 (1991) 431–436.

- [32] L.J. Moore, D.R. MacFarlane, A. Uhlherr, The Effect of Oxide Addition to Heavy Metal Fluoride Glasses - a Molecular Dynamics Study, *Materials Science Forum*, 67&68 (1991) 413–418.
- [33] H. Inoue, F. Utsuno, I. Yasui, H. Habuta, A. Makishima, Structural studies of $\text{PbF}_2\text{--ZnF}_2\text{--XF}_3$ (X=Ga, In) glasses, *Physics Chemistry of Glasses*, 46 (2005) 284–292.
- [34] J.P. Hansen, I.R. McDonald, Theory of Simple Liquids, *Elsevier*, (1990).
- [35] T.T. To, Étude par dynamique moléculaire de spectres vibrationnels de verres de silice. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille, 2007.
- [36] P.P. Ewald, Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, *Annalen der Physik*, 369 (1921) 253–287.
- [37] K. Refson, Moldy: a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers, *Computer Physics Communications*, 126 (2000) 310–329.
- [38] T.R. Forester, W. Smith, DL-POLY Package of Molecular Simulation, *Central Laboratory of the Research Councils, Daresbury Laboratory*, (1996).
- [39] S.J. Weiner, P.A. Kollman, D.T. Nguyen, D.A. Case, An all atom force field for simulations of proteins and nucleic acids, *Journal of Computational Chemistry*, 7 (1986) 230–252.
- [40] C. Martineau, C. Legein, M. Body, O. Péron, B. Boulard, F. Fayon, Structural investigation of $\alpha\text{-LaZr}_2\text{F}_{11}$ by coupling X-ray powder diffraction, ^{19}F solid state NMR and DFT calculations, *Journal of Solid State Chemistry*, 199 (2013) 326–333.
- [41] O. Graudejus, F. Schrötter, B.G. Müller, R. Hoppe, Zur Kristallstruktur von SmZrF_7 mit einem Anhang über EuSnF_7 und YSnF_7 , *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 620 (1994) 827–832.
- [42] T.V. Huynh, Modélisation par dynamique moléculaire et RMN ^{19}F de verres et vitrocéramiques fluorés ZLAG. Rapport de Stage Master 2, Université du Maine, 2012.
- [43] O. Péron, Guides d'ondes planaires en verre et vitrocéramique fluorés: élaboration par PVD et spectroscopie d'ions de terres rares. Thèse de doctorat, Université du Maine, 2007.
- [44] B. Bureau, G. Silly, J.Y. Buzaré, J. Emery, C. Legein, C. Jacoboni, Investigation of fluorine octahedron connectivities in transition metal fluoride glasses by solid-state magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Journal of Physics Condensed Matter*, 9 (1997) 6719.
- [45] M. El Jouad, Modélisation et spectroscopie des vitrocéramiques dopés par des ions de terres rares pour applications en amplification dans l'infrarouge. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2010.
- [46] V.D. Rodríguez, V. Lavín, U.R. Rodríguez-Mendoza, I.R. Martín, Spectroscopy of rare earth ions in fluoride glasses for laser applications, *Optical Materials*, 13 (1999) 1–7.
- [47] J.E. Muñoz-Santiuste, U.R. Rodríguez-Mendoza, J. González-Platas, V. Lavin, Structural study of the Eu^{3+} environments in fluorozirconate glasses: Role of the temperature-induced and the pressure-induced phase transition processes in the development of a rare earth's local structure model, *Journal of Chemical Physics*, 130 (2009) 154501–154520.

- [48] W.M. Yen, R.T. Brundage, Fluorescence line narrowing in inorganic glasses: Linewidth measurements, *Journal of Luminescence*, 36 (1987) 209–220.
- [49] N. Vijaya, C.K. Jayasankar, Structural and spectroscopic properties of Eu^{3+} -doped zinc fluorophosphate glasses, *Journal of Molecular Structure*, 1036 (2013) 42–50.
- [50] M.A. Al Choueiry, Nanoparticules de Silicium et ions Erbium pour l'Amplification Optique. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2007.
- [51] V. Lavín, U.R. Rodríguez-Mendoza, I.R. Martín, V.D. Rodríguez, Optical spectroscopy analysis of the Eu^{3+} ions local structure in calcium diborate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 319 (2003) 200–216.
- [52] M.D. Shinn, W.A. Sibley, M.G. Drexhage, R.N. Brown, Optical transitions of Er^{3+} ions in fluorozirconate glass, *Physical Review B*, 27 (1983) 6635–6648.
- [53] J. Lucas, M. Chanthanasinh, M. Poulain, M. Poulain, P. Brun, M.J. Weber, Preparation and optical properties of neodymium fluorozirconate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 27 (1978) 273–283.
- [54] J. Hegarty, W.M. Yen, Optical Homogeneous Linewidths of Pr^{3+} in BeF_2 and GeO_2 Glasses, *Physical Review Letters*, 43 (1979) 1126–1130.
- [55] C. Brecher, L.A. Riseberg, M.J. Weber, Line-narrowed fluorescence spectra and site-dependent transition probabilities of Nd^{3+} in oxide and fluoride glasses, *Physical Review B*, 18 (1978) 5799–5811.
- [56] C. Brecher, L.A. Riseberg, Laser-induced line-narrowing of Eu^{3+} fluorescence in fluoroberyllate glass: Site-dependent spectroscopic properties and their structural implications, *Physical Review B*, 21 (1980) 2607–2618.
- [57] C. Brecher, L.A. Riseberg, Laser-induced fluorescence line narrowing in Eu glass: A spectroscopic analysis of coordination structure, *Physical Review B*, 13 (1976) 81–93.
- [58] A. Louchet, Manipulation optique d'une cohérence de spin nucléaire dans l'ion thulium en matrice cristalline. Thèse de doctorat, Université Paris Sud-Paris XI, 2008.
- [59] R. Peretti, Saturation spectrale de gain dans les amplificateurs à fibres dopées erbium : largeurs homogène et inhomogène et approche des nanomatériaux. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2008.
- [60] G. Alombert-Goget, Spectroscopies et modélisation de verres de silice dopés d'ions de terre rare - influence du co-dopage. Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2007.
- [61] M.J. Weber, Laser Excited Fluorescence Spectroscopy in Glass, *Springer Berlin Heidelberg*, (1981).
- [62] M. Zambelli, M. Abril, V. Lavín, A. Speghini, M. Bettinelli, Fluorescence line narrowing spectroscopy of Eu^{3+} in a niobium tellurite glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345–346 (2004) 386–390.
- [63] J.L. Adam, V. Ponçon, J. Lucas, G. Boulon, Site selection spectroscopy in Eu^{3+} -doped fluorozirconate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 91 (1987) 191–202.

- [64] R. Reisfeld, Spectra and energy transfer of rare earths in inorganic glasses, in: *Rare Earths*, Springer, (1973).
- [65] R. Balda, J. Fernández, H. Eilers, W.M. Yen, Site-selective spectroscopy of Eu^{3+} ions in fluoride glasses, *Journal of Luminescence*, 59 (1994) 81–87.
- [66] V. Lavín, V.D. Rodríguez, I.R. Martín, U.R. Rodríguez-Mendoza, Site selective study in Eu^{3+} -doped fluorozirconate glasses and glass-ceramics, *Journal of Luminescence*, 72–74 (1997) 437–438.
- [67] M.T. Harrison, R.G. Denning, Site selective spectroscopy and molecular dynamics simulation of Eu(III) ZBLAN glasses, *Journal of Luminescence*, 69 (1996) 265–285.
- [68] M.T. Harrison, R.G. Denning, S.T. Davey, Fluorescence line narrowing spectroscopy of europium(III) ions in a fluorozirconate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 184 (1995) 286–291.
- [69] G.S. Ofelt, Structure of the f^6 Configuration with Application to Rare-Earth Ions, *The Journal of Chemical Physics*, 38 (1963) 2171–2180.
- [70] S.J.L. Ribeiro, R.E.O. Diniz, Y. Messaddeq, L.A. Nunes, M.A. Aegerter, Eu^{3+} and Gd^{3+} spectroscopy in fluoroindate glasses, *Chemical Physics Letters*, 220 (1994) 214–218.
- [71] V. Lojpur, Ž. Antić, M.D. Dramićanin, Temperature sensing from the emission rise times of Eu^{3+} in SrY_2O_4 , *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 25636–25641.
- [72] M. Monerie, Fibres optiques dopées et applications, *Collection de la Société Française d'optique*, EDP Sciences, (1996).

CHAPITRE IV
ETUDE DE DOWN-CONVERSION DANS LES
MATRICES FLUORÉES

I. Spectroscopie de l'ion Chrome (III)

I.1 Etude des matrices mono-dopées Cr^{3+}

I.1.1 Introduction

Parmi les ions de métaux de transition, l'ion chrome Cr^{3+} a un intérêt considérable en raison de ses propriétés d'absorption dans le visible et d'émission dans le rouge et le proche infra-rouge lorsqu'il se trouve incorporé dans une matrice hôte [1]. Généralement, le site occupé par cet ion est de haute symétrie ; il s'agit de la symétrie octaédrique O_h .

L'ion Cr^{3+} de configuration électronique $3d^3$ se décompose en 8 termes :

$$3d^3 = {}^4F \oplus {}^4P \oplus {}^2H \oplus {}^2G \oplus {}^2F \oplus {}^2D \oplus {}^2D' \oplus {}^2P$$

Le terme spectroscopique fondamental 4F de l'ion libre est décomposé en un singulet 4A_2 et deux triplets ${}^4T_{2g}$ et ${}^4T_{1g}$ sous l'effet du champ cristallin. De même, le terme excité 2G est décomposé en un doublet 2E_g et deux triplets ${}^2T_{1g}$ et ${}^2T_{2g}$. La position de ces niveaux dépend du champ cristallin Dq et des paramètres de Racah B et C . Le diagramme de Tanabe-Sugano dont le tracé dépend de la valeur C/B , donne l'évolution des différents termes en fonction de l'intensité du champ cristallin Dq . La **Figure 1** représente la variation du rapport de l'énergie sur le paramètre de B de l'ion Cr^{3+} en fonction de Dq/B pour une coordinence octaédrique.

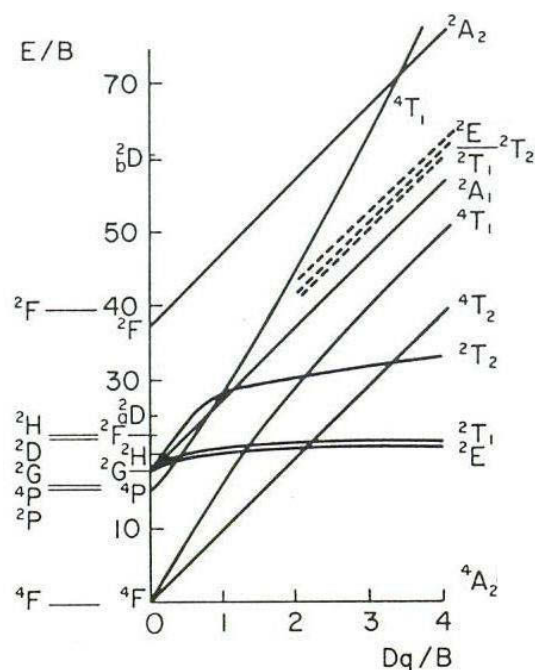


Figure 1: Diagramme Tanabe-Sugano de l'ion Cr^{3+} (d^3) en champ octaédrique [2].

Les premières recherches sur les propriétés spectroscopiques de Cr^{3+} concernent le rubis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ et sont à l'origine du premier laser [3]. Les émissions rouges étroites à 692,2 et 693,6 nm caractéristiques du rubis sont dues à la transition ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$. Les matrices à champ fort, comme le rubis, ont le niveau ${}^4\text{T}_{2g}$ au-dessus du niveau ${}^2\text{E}_g$ et une émission non vibronique à partir de ${}^2\text{E}_g$; les matrices à champ faible, comme les verres d'oxyde et de fluorure, sont caractérisées par un niveau ${}^4\text{T}_{2g}$ en dessous du niveau ${}^2\text{T}_{2g}$ et une émission vibronique à partir du niveau ${}^4\text{T}_{2g}$.

I.1.2 Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption des verres fluorés étudiés dans cette thèse ont été enregistrés à l'Université de Rennes 1, à température ambiante, à l'aide d'un spectromètre CARY 5000. Les enregistrements ont été effectués de 320 nm (31250 cm^{-1}) à 2500 nm (4000 cm^{-1}) avec un pas de 1 nm. Les spectres d'absorption des verres PZG et ZBLA dopés 0,5 mol% Cr^{3+} , ZLAG dopés x Cr^{3+} (x= 0,1 ; 0,5 et 1 mol %) et de la vitrocéramique ZLAG dopée 0,5 mol% Cr^{3+} sont rassemblés sur la **Figure 2**.

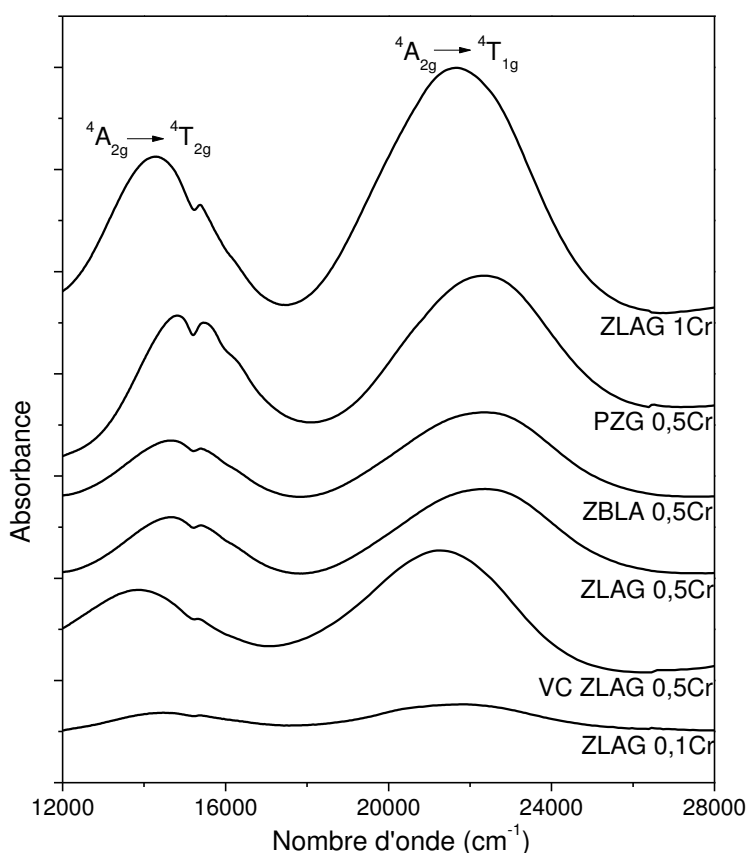


Figure 2: Spectres d'absorption de l'ion Cr^{3+} dans les verres PZG, ZBLA, ZLAG et la vitrocéramique ZLAG.

Les spectres d'absorption sont composés de deux bandes larges situées dans le domaine visible qui correspondent aux transitions $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ et $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$, permises par le spin. On observe clairement la présence de structures additionnelles sur la bande à basse énergie. D'après A. Lempicky et al. [4], le creux et l'épaule sont relatifs à une diminution d'absorption et non au recouvrement de plusieurs bandes d'absorption. Ils correspondent aux transitions interdites par le spin et sont attribués aux états 2E_g et $^2T_{1g}$ insensibles au champ cristallin et donc à la matrice. Leur contribution négative à la bande d'absorption $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ est due au phénomène nommé antirésonance de Fano qui se produit lorsqu'une bande étroite, interfère avec une bande vibronique large [5]. On attribue donc les minima observés aux transitions: $^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g$ et $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{1g}$. Un autre creux d'interférence peut parfois être observé sur la bande à haute énergie : il correspond à la transition interdite par le spin $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{2g}$.

I.1.3 Etude des creux d'interférence

Dans le cas des verres, l'analyse des spectres d'absorption est limitée par la difficulté d'obtenir des modèles fiables et efficaces permettant de donner des informations sur les deux états excités causant ces creux d'interférences. Deux méthodes ont été proposées pour leur étude:

a) Méthode de Fano

L'approche de U. Fano et al. [6], développée pour l'étude des phénomènes d'interférence observés en spectroscopie atomique a également été utilisée pour les spectres de molécules. La méthode a été reprise par A. Lempicky et al. [4] pour analyser les spectres de verres.

Le rapport du spectre d'absorption α sur le fond normalisé α_0 (correspondant au spectre sans interférence et ajusté à l'aide d'une gaussienne) est donné dans le cas général par :

$$R(\omega) = \frac{\alpha(\omega)}{\alpha_0(\omega)} = 1 + \sum_i p_i \frac{q_i^2 + 2q_i \varepsilon_i - 1}{1 + \omega_i^2} \text{ avec } \varepsilon_i = \frac{\omega - \omega_{ri}}{\gamma F_i} \quad (\text{Equation I.1})$$

- ω_{ri} est la position du creux d'interférence,
- γF_i détermine la largeur du creux d'indice i ,
- Les paramètres p_i et q_i influent sur la profondeur du creux, q_i peut prendre des valeurs entre $-\infty$ et $+\infty$; des valeurs faibles indiquent que l'on obtient bien un creux. Il est à noter que les paramètres n'ont aucune signification physique pour les molécules.

Pour l'ion Cr^{3+} , on a deux creux d'interférence sur la bande $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ (du fait des transitions interdites $^2\text{E}_g$ et $^2\text{T}_{1g}$) et un creux d'interférence sur la bande $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$ (du fait de la transition interdite $^2\text{T}_{2g}$).

L'équation donne de bons résultats pour des systèmes dont les spectres sont peu résolus tels que les solutions gelées et les verres dopés contenant des complexes octaédriques de Nickel (II) et de chrome (III) [7].

b) Méthode de Neuhauser

L'interprétation des structures additionnelles a été revue et reformulée par D. Neuhauser et al. [8] pour les systèmes à deux niveaux couplés (correspondant à un creux) puis étendue, grâce aux travaux de G. Bussière et al. [9], aux systèmes à trois niveaux couplés (correspondant à deux creux). Contrairement au formalisme de Fano où le spectre d'absorption est considéré comme une somme de deux contributions indépendantes (une pour la transition permise et l'autre pour la transition interdite), l'équation analytique utilisée par D. Neuhauser ne sépare pas ces contributions.

Dans le cas d'un système à un ou deux creux d'interférence, l'absorbance est donnée par l'équation suivante, utilisant la partie imaginaire d'une fonction complexe des sections efficaces de la transition permise et des transitions interdites [9]:

$$\sigma(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{\beta}{1 - \sum_i \gamma_i^2 \alpha_i} \right) \quad (\text{Equation I.2})$$

$$\text{avec } \beta = \frac{1}{\omega - \Delta + i\sqrt{\omega_0 \lambda}}, \quad \alpha_i = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{Fi} + i\Gamma}$$

- β est la section efficace pour la transition permise sans couplage spin-orbite pour laquelle on considère un profil de Lorentz, α_i la section efficace pour la transition interdite vers l'état singulet et γ_i la constante de couplage spin-orbite entre les deux.
- Δ est le maximum de la bande d'absorption en l'absence du couplage et ε_F l'énergie de l'état final de la transition interdite par rapport au minimum de l'état fondamental.
- ω_0 est la fréquence d'élongation symétrique de la liaison métal-ligand de l'état triplet.
- λ est la différence d'énergie entre le maximum de la bande et le fond du puits de potentiel.
- Γ_i est la largeur de la transition vibronique (qui prend des valeurs comprises entre 100 et 1000 cm^{-1}).

Le modèle ayant servi à développer cette équation est présenté sur la **Figure 3**.

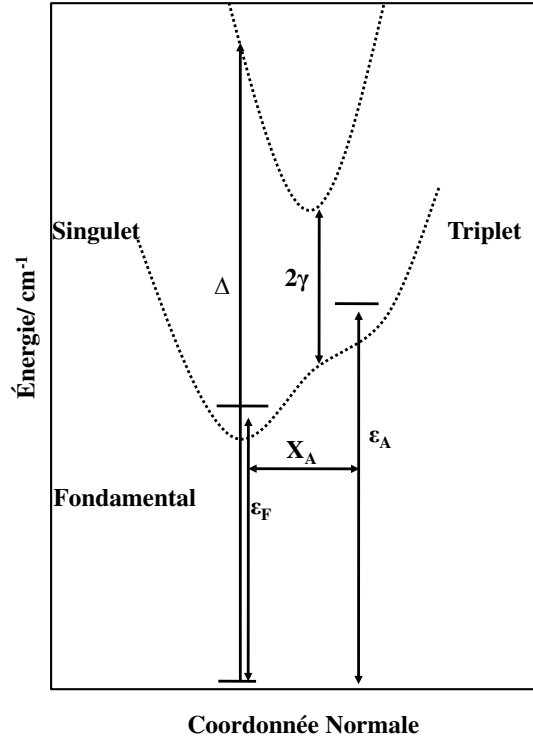


Figure 3: Modèle de puits d'énergie potentielle pour les états excités singulet et triplet entre lesquels il y a couplage spin- orbite selon une coordonnée normale (d'après [7]). Les puits en trait plein sont les puits diabatiques et ceux en pointillé, les puits adiabatiques.

La bande d'absorption sera alors ajustée à partir de l'équation:

$$\sigma(\omega) = -\frac{A}{\pi} \frac{\frac{-\sqrt{\omega_o \lambda} - \sum_i \frac{\Gamma_i \gamma_i^2}{a_i^2 + \Gamma_i^2}}{b^2 + \omega_o \lambda}}{\left[1 - \sum_i \frac{\gamma_i^2 (a_i b - \Gamma_i \sqrt{\omega_o \lambda})}{(a_i^2 + \Gamma_i^2)(b^2 + \omega_o \lambda)} \right]^2 + \left[\sum_i \frac{\gamma_i^2 (a_i \sqrt{\omega_o \lambda} + b \Gamma_i)}{(a_i^2 + \Gamma_i^2)(b^2 + \omega_o \lambda)} \right]^2} \quad (\text{Equation I.3})$$

avec : $a_i = \omega - \omega_{Fi} - \omega_0/2$, $b = \omega - \Delta$ et A la surface sous le spectre.

Cette équation analytique permet d'obtenir des paramètres quantitatifs à partir de spectres d'absorption peu résolus et présentant des creux d'interférence.

I.1.3.1 Traitement avec la méthode de Fano

D'après la méthode proposée par A. Lempicky pour traiter les antirésonances de Fano, il faut tout d'abord ajuster l'enveloppe des bandes d'absorption par une fonction gaussienne pour avoir l'équivalent du spectre sans couplage.

La **Figure 4** montre le résultat des traitements des bandes $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ et $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$ pour les verres PZG, ZBLA et ZLAG, ainsi que pour la vitrocéramique ZLAG. L'ajustement se fait sur

les « ailes » de chaque bande, là où elle n'est pas modifiée par les structures additionnelles. Un meilleur ajustement est obtenu quand l'amplitude de la fonction gaussienne est supérieure à l'intensité maximale de la bande du spectre expérimental.

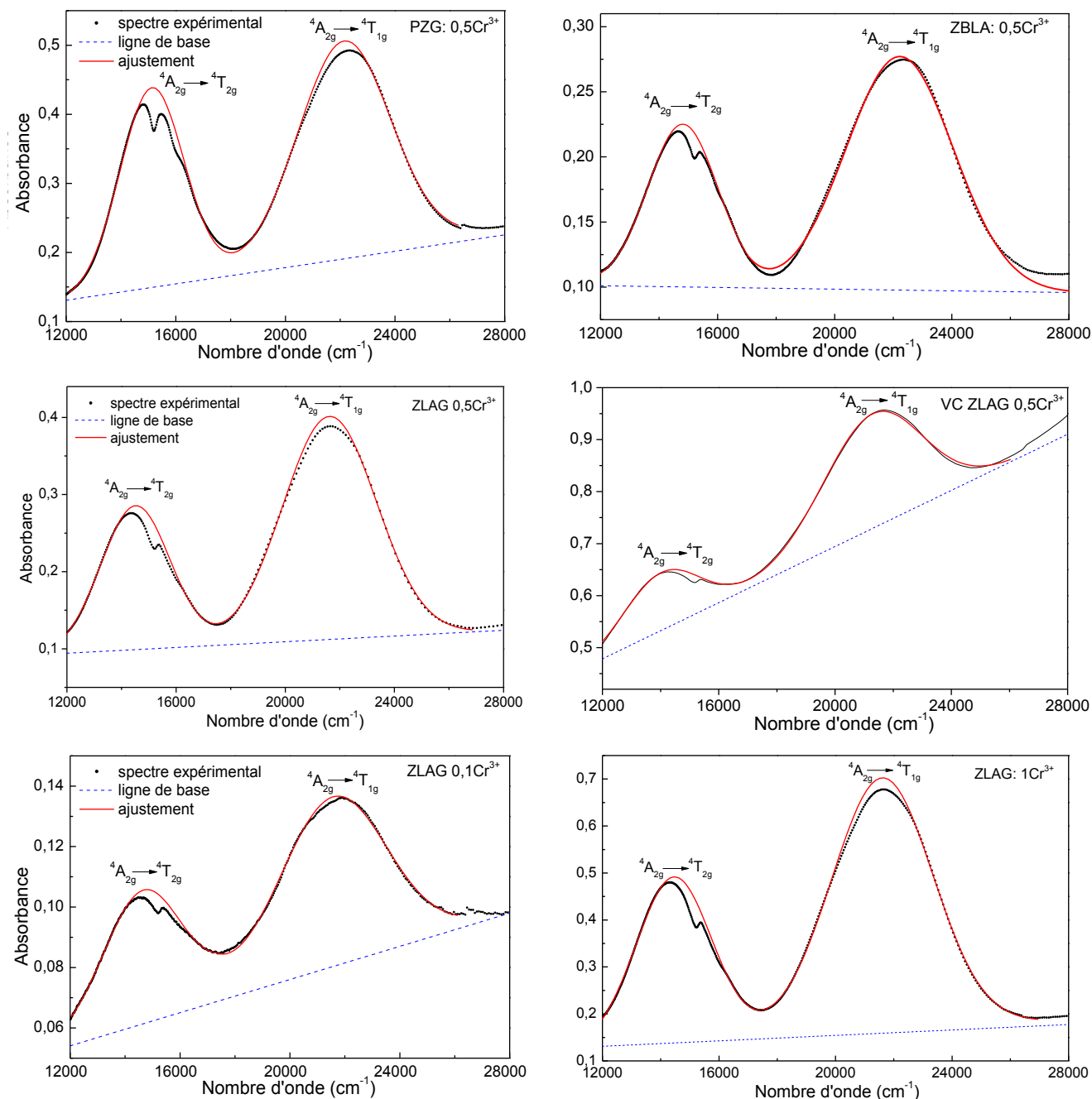


Figure 4: Spectres d'absorption des verres PZG et ZBLA dopés à 0,5 mol% Cr^{3+} , ZLAG $x \text{Cr}^{3+}$ ($x=0,1$; 0,5 et 1 mol%) et VC ZLAG 0,5 mol% Cr^{3+} et ajustement de l'enveloppe de chaque bande par une fonction Gaussienne.

Le **Tableau 1** donne les valeurs des paramètres d'ajustement pour les spectres des verres et de la vitrocéramique étudiés.

Tableau 1: Valeurs des paramètres d'ajustement (position E et largeur ω) par une Gaussienne des bandes d'absorption sans couplage pour Cr^{3+} dans les verres et la vitrocéramique.

Matrice	Cr^{3+} (mol%)	$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$		$^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$	
		E (cm^{-1})	ω (cm^{-1})	E (cm^{-1})	ω (cm^{-1})
Verre PZG	0,5	15133	2349	22136	3364
Verre ZBLA	0,5	14782	2414	22228	3663
Verre ZLAG	0,5	14516	2529	21620	3444
VC ZLAG	0,5	14030	2368	21296	3272
Verre ZLAG	1	14457	2595	21606	3459
Verre ZLAG	0,1	14624	2806	21563	3888

À partir du meilleur ajustement, la fonction $R(\omega)$ qui représente le creux est calculée en faisant le rapport du spectre expérimental sur le fond normalisé représenté par la fonction gaussienne (**Figure 5**). Afin d'extraire des informations supplémentaires de la fonction résiduelle ainsi obtenue, nous avons utilisé l'équation I.1. Un accord satisfaisant est observé entre le profil expérimental et la fonction d'ajustement (**Figure 5**). Le **Tableau 2** rassemble les paramètres d'ajustement obtenus.

Tableau 2: Paramètres d'ajustement des structures additionnelles des verres et de la VC dopés Cr^{3+} , étudiés selon le modèle de Lempicky [4]. Les notations correspondent à l'équation I.1.

Matrice	Cr^{3+} (mol%)	$^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g$				$^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{1g}$			
		w_{r1} (cm^{-1})	p_1	q_1	γ_1 (cm^{-1})	w_{r2} (cm^{-1})	p_2	q_2	γ_2 (cm^{-1})
PZG	0,5	15188	0,21	-0,06	206	15992	0,11	-0,15	263
ZBLA	0,5	15206	0,16	0,14	197	16063	0,04	0,50	217
ZLAG	0,5	15198	0,17	0,26	243	15964	0,08	0,30	298
ZLAG	0,1	15234	0,17	0,32	224	16005	0,09	0,24	245
ZLAG	1	15202	0,15	0,29	248	15918	0,09	0,03	340
VC ZLAG	0,5	15199	0,18	0,33	227	16019	0,08	0,44	241

Comme attendu, les positions des creux 2E_g sont très proches pour tous les verres et la vitrocéramique car le niveau ne dépend pas du champ cristallin. C'est un peu moins vrai pour le

creux d'interférence ${}^2T_{1g}$ du fait de la contribution non prise en compte de la bande ${}^4T_{1g}$ à plus haute énergie.

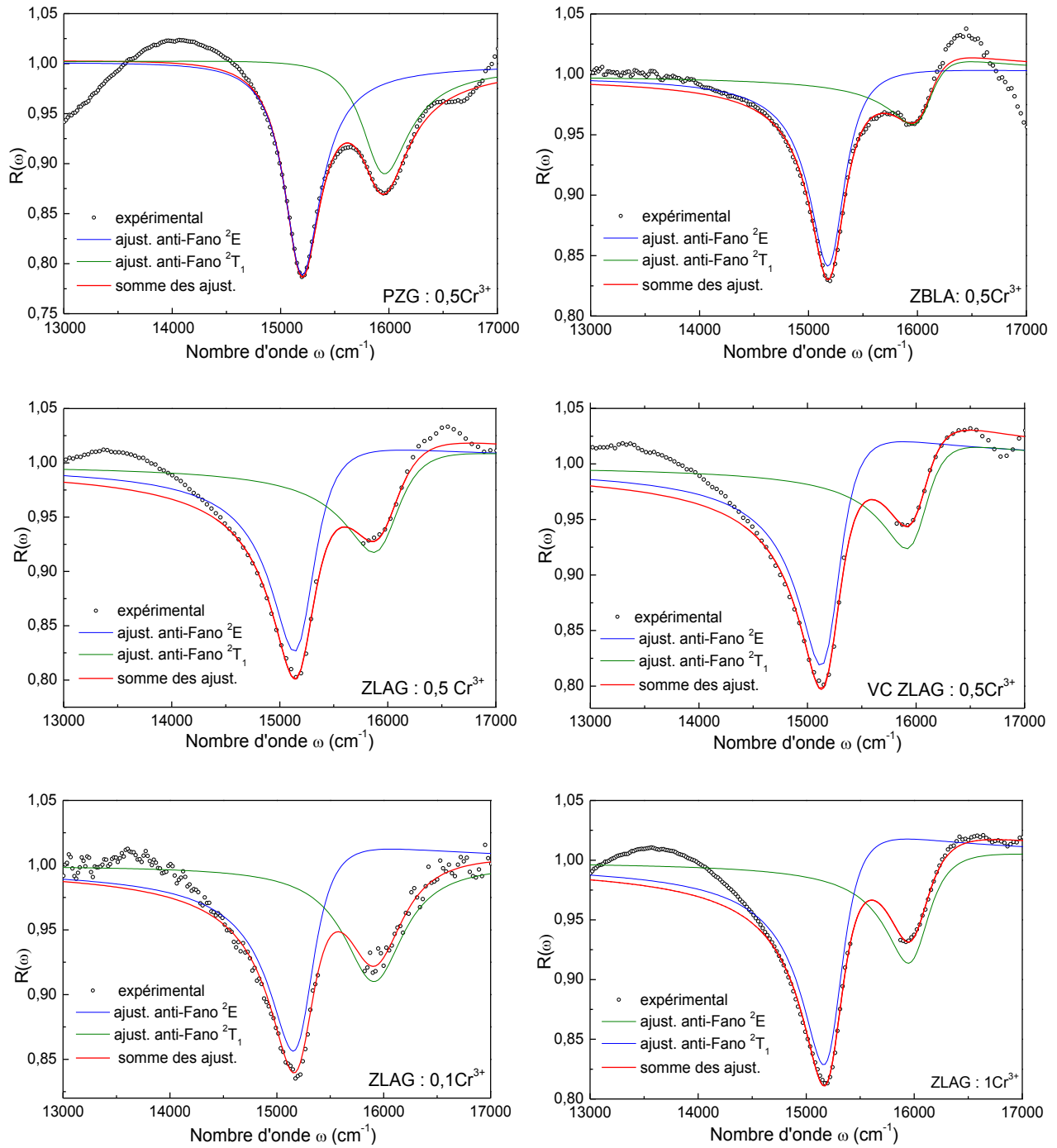


Figure 5: Courbes d'antirésonance de Fano : fonctions $R(\omega)$ obtenues à partir des spectres de la Figure 4 et fonctions d'ajustement avec l'équation I.1.

On remarque également que la forme des fonctions $R(\omega)$ des spectres d'antirésonance est différente pour le verre et la vitrocéramique ZLAG, et dans une moindre mesure le verre ZBLA,

par rapport au verre PZG (**Figure 6**). Ceci peut être lié à la présence de Cr^{+IV} (voir **Chapitre II- § II.2.1**). Pour la vitrocéramique ZLAG, on voit nettement une structure à 15670 cm^{-1} . Dans les verres d'aluminosilicates, l'ion Cr^{+IV} possède une bande intense vers 16000 cm^{-1} [10], proche de la zone où l'on a observé des différences.

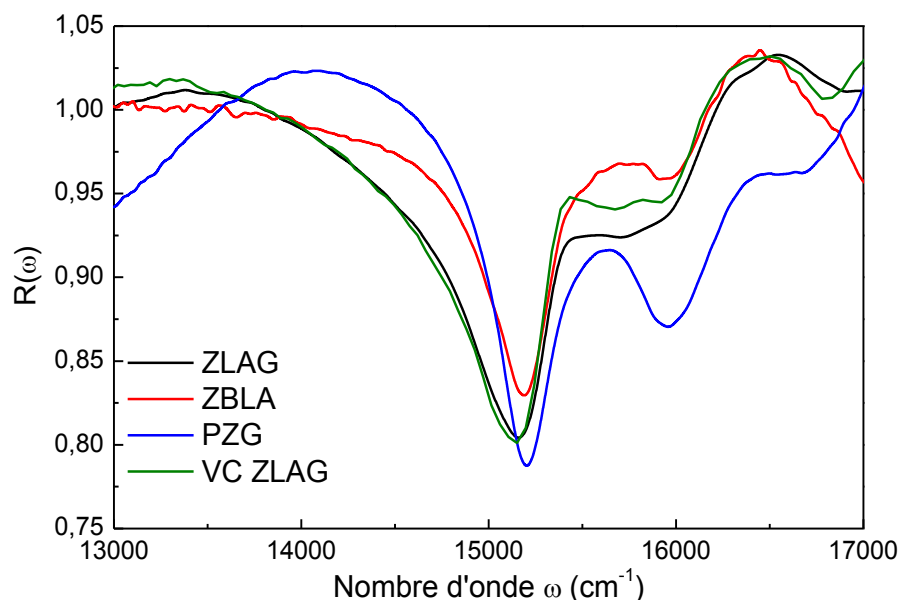


Figure 6: Rapport $R(\omega)$ entre le profil expérimental et l'ajustement par une fonction gaussienne des verres PZG, ZBLA et ZLAG et de la vitrocéramique ZLAG dopés $0,5\text{Cr}^{3+}$.

Le **Tableau 3** rassemble les résultats obtenus par d'autres auteurs [11–13] pour les verres PZG, ZBLA et quelques verres fluorés. Les valeurs obtenues pour les verres PZG et ZBLA sont proches. L'écart entre les valeurs de w_{r1} est au plus de 30 cm^{-1} . Les valeurs de γ_1 qui donnent la largeur du creux sont sensiblement différentes.

Tableau 3: Paramètres d'ajustement des structures additionnelles issus de la littérature pour des verres fluorés dopés Cr^{3+} .

Verre	Cr^{3+} (mol%)	$^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^2\text{E}_g$				$^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^2\text{T}_{1g}$			
		w_{r1} (cm^{-1})	p_1	q_1	γ_1 (cm^{-1})	w_{r2} (cm^{-1})	p_2	q_2	γ_2 (cm^{-1})
PZG [11]	0,5	15218	0,22	-0,023	103	15837	-	-	-
ZBLA [11]	0,5	15199	0,19	-0,085	281	16096	-	-	-
ZBLAN [13]	0,15	15220	0,16	0,02	200	16075	0,08	0,45	300
PBI [11]	0,5	15198	0,22	-0,18	198	16128	-	-	-
BIZYT [11]	0,5	15227	0,20	-0,17	143	16251	-	-	-
BIZS[12]	0,2	15211	-	-	148	-	-	-	-

De manière générale, les valeurs de p sont supérieures dans un verre par rapport aux composés cristallisés [14], du fait du plus grand désordre (plus grande largeur inhomogène) qui produit un mélange plus complet des composantes spin-orbite de $^4T_{2g}$ avec 2E_g et $^2T_{1g}$. Les valeurs du paramètre p du verre ZLAG sont proches de celles du verre ZBLA mais inférieures à celle du verre PZG et des verres de fluoroindate. Les verres dont le réseau formateur (ZrF_4) sont construits à partir de polyèdres de coordinence élevée apparaissent donc plus ordonnés que les verres construits à partir d'octaèdres (avec les formateurs GaF_3 et InF_3). Concernant la vitrocéramique, il apparaît que la distribution de site est proche de celle du verre.

I.1.3.2 Traitement avec la méthode de Neuhauser

Les résultats du traitement de spectres d'absorption des verres et de la vitrocéramique avec l'équation analytique de Neuhauser (Equation I.3) sont présentés dans la **Figure 7**. Les bandes $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$ et $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ sont traités en considérant respectivement un et deux creux d'interférence. L'accord entre le spectre expérimental et l'ajustement est bon ; le creux et l'épaulement sur la bande $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ sont bien reproduits. Les valeurs des paramètres obtenus pour les échantillons sont donc *a priori* fiables.

Les paramètres obtenus sont rassemblés dans le **Tableau 4**. La fréquence de vibration de la liaison Cr-F est déterminée expérimentalement à partir du spectre Raman et vaut 668 cm^{-1} [15]. La valeur de ε_F donne le fond du creux d'interférence (2E_g , $^2T_{1g}$ et $^2T_{2g}$). On constate que tous les échantillons présentent une constante de couplage 2E_g du même ordre de grandeur.

Tableau 4: Valeurs des paramètres obtenus pour l'ajustement des spectres d'absorption de Cr^{3+} à partir de l'équation analytique de Neuhauser. Les notations correspondent à l'équation I.3.

Matrice	Cr^{3+} (mol %)	transition	Δ (cm^{-1})	$\sqrt{\omega_0 \lambda}^*$ (cm^{-1})	ε_F (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	γ (cm^{-1})
PZG	0,5	$^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$	15021	1672	15215 ($^2\text{E}_g$)	241	239
					16092 ($^2\text{T}_{1g}$)	204	142
		$^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$	22116	1777	21751 ($^2\text{T}_{2g}$)	903	330
ZBLA	0,5	$^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$	14819	1815	15211 ($^2\text{E}_g$)	257	233
					16181 ($^2\text{T}_{1g}$)	190	104
		$^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$	22184	2164	21866 ($^2\text{T}_{2g}$)	2013	789
ZLAG	0,5	$^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$	14408	1795	15210 ($^2\text{E}_g$)	240	229
					16040 ($^2\text{T}_{1g}$)	147	80
		$^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$	21597	1872	21597 ($^2\text{T}_{2g}$)	3612	1293
	0,1	$^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$	14469	2060	15207 ($^2\text{E}_g$)	217	205
					16042 ($^2\text{T}_{1g}$)	218	99
		$^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$	21622	1374	21519 ($^2\text{T}_{2g}$)	2471	1090
	1	$^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$	14325	1880	15237 ($^2\text{E}_g$)	179	192
					16088 ($^2\text{T}_{1g}$)	124	68
		$^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$	21572	1903	21226 ($^2\text{T}_{2g}$)	3584	1279
VC ZLAG	0,5	$^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$	13982	2294	15222 ($^2\text{E}_g$)	182	198
					16167 ($^2\text{T}_{1g}$)	617	351
		$^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$	21207	1483	20472 ($^2\text{T}_{2g}$)	5842	1884

* $\omega_0 = 668 \text{ cm}^{-1}$ [15]

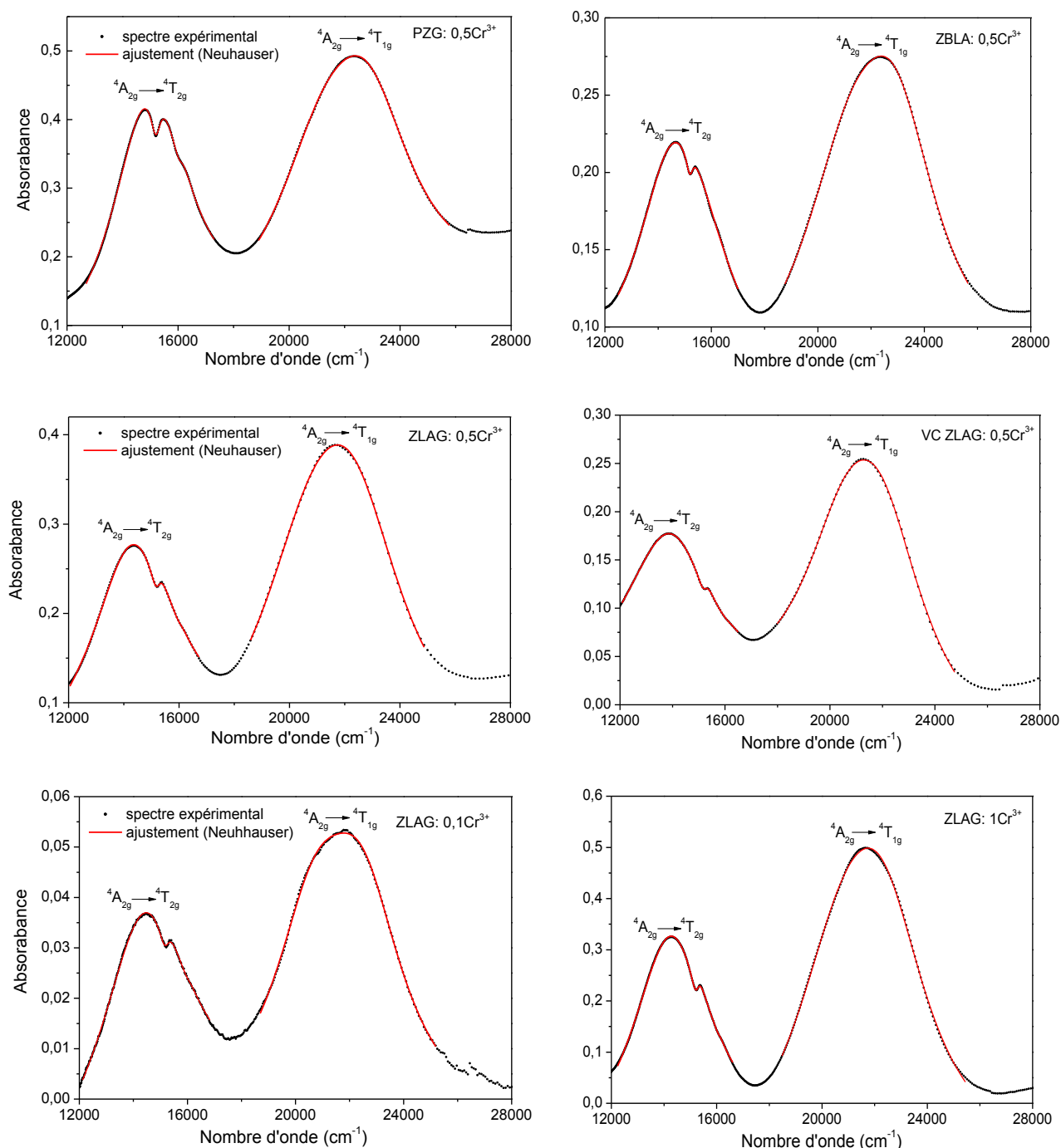


Figure 7: Spectres d'absorption des verres PZG et ZBLA dopés 0,5mol% Cr^{3+} , ZLAG dopés $x\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0,1 ; 0,5$ et 1mol%) et de la vitrocéramique ZLAG 0,5 mol% Cr^{3+} . L'ajustement des bandes s'effectue avec l'équation de Neuhauser (Equation I.3).

I.1.3.3 Comparaison des deux méthodes

Le **Tableau 5** compare les résultats du traitement avec la méthode de Fano et celle de Neuhauser pour les verres et la vitrocéramique fluorés étudiés. On constate que le maximum de la bande obtenue en ajustant la forme de la bande par une fonction gaussienne est décalé entre 100 et 150 cm^{-1} par rapport aux valeurs obtenues par le traitement analytique de Neuhauser à

l'exception du verre ZBLA où le décalage est très petit. Les écarts sur la position 2E_g sont faibles, par contre la position de ${}^2T_{1g}$ est plus difficile à obtenir car le creux est moins prononcé.

La **Figure 8** compare la forme de la bande d'absorption de la transition ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ sans couplage, obtenue avec les deux méthodes. Outre le décalage du maximum, on voit également que la bande sans couplage ajustée par une gaussienne est plus large. M.C. Nolet dans sa thèse sur l'étude de spectres d'absorption de complexes avec creux [7] indique que le couplage augmente la largeur de la bande et décale le maximum de la transition permise ; c'est bien ce que l'on observe. L'effet du couplage ne se limite pas à la présence d'un creux dans la bande d'absorption, mais change aussi la forme de la bande entière. Il faut donc toujours calculer toute la bande à partir d'un modèle, comme celui proposé par Neuhauser.

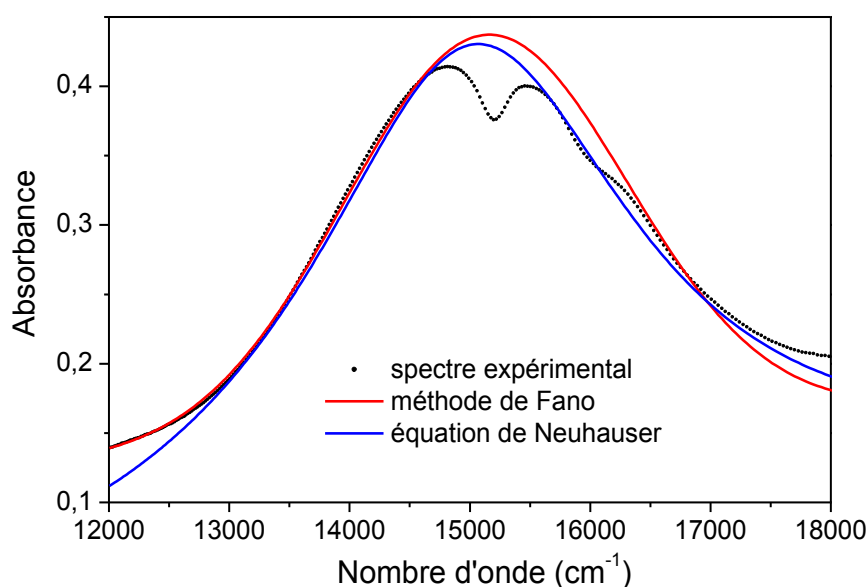


Figure 8: Spectre d'absorption du verre PZG dopé Cr^{3+} . Comparaison de la forme de la bande ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ sans couplage, ajustée par une fonction gaussienne (méthode de Fano) et d'après l'équation de Neuhauser (en prenant $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$).

Tableau 5: Comparaison des positions des bandes obtenues avec les méthodes de Fano et Neuhauser pour les verres et la vitrocéramique (VC) étudiés.

Échantillons	Méthode	$^4T_{2g}$	$^4T_{1g}$	2E_g	$^2T_{1g}$
Verre PZG 0,5 Cr ³⁺	Fano	15133	22136	15188	15992
	Neuhauser	15021	22116	15215	16092
	écart	112	20	-27	-100
Verre ZBLA 0,5 Cr ³⁺	Fano	14782	22228	15206	16063
	Neuhauser	14819	22184	15211	16081
	écart	-37	44	-5	-18
Verre ZLAG 0,5 Cr ³⁺	Fano	14516	21620	15186	15932
	Neuhauser	14408	21597	15210	16040
	écart	108	23	-24	-108
VC ZLAG 0,5 Cr ³⁺	Fano	14029	21296	15198	15964
	Neuhauser	13982	21207	15222	16167
	écart	47	86	-24	-103
Verre ZLAG 1 Cr ³⁺	Fano	14457	21606	15234	16005
	Neuhauser	14325	21572	15237	16088
	écart	132	48	-3	-83
Verre ZLAG 0,1 Cr ³⁺	Fano	14624	21563	15202	15918
	Neuhauser	14469	21622	15207	16042
	écart	42	61	-5	-124

I.1.4 Paramètres du champ cristallin

I.1.4.1 Comparaison des paramètres du champ cristallin

Dans un premier temps, nous avons utilisé les formules approximatives des niveaux d'énergie données dans le **Tableau 6** pour calculer les paramètres du champ cristallin (B, Dq et C) de l'ion Cr³⁺. Ces formules ne tiennent pas compte du couplage spin-orbite. De plus, la position des niveaux $^4T_{2g}$ et $^4T_{1g}$ peuvent être mal estimées du fait des creux d'interférence, ce qui entraîne des différences importantes sur la valeur de Dq/B.

Tableau 6: Niveaux d'énergie pour la configuration $3d^3$ (Cr³⁺).

Niveau	Energie
$^4A_{2g}$	-12Dq
2E	-12Dq+9B+3C-50B ² /10Dq
$^4T_{2g}$	-2Dq
$^2T_{1g}$	-12Dq+9B+3C-24B ² /10Dq
$^4T_{1g}$	$7,5B+3Dq - 0,5(225B^2+100Dq^2 - 180 DqB)^{1/2}$

En collaboration avec **S. KAMMOUN du Laboratoire de Physique Appliquée de l'Université de Sfax** nous avons réalisé des calculs sans approximation. Ces calculs consistent à diagonaliser la matrice associée à l'Hamiltonien de l'ion Cr^{3+} selon l'équation suivante :

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{CF} (O_h) + H_{so} \quad (\text{Equation I.4})$$

Cette matrice est de dimension 120×120 dans la base $\{|LSM_L M_S\rangle\}$ des termes 4F , 4P , 2H , 2G , 2F , 2D , $^2D'$, 2P dans l'approximation du champ cristallin intermédiaire. La diagonalisation donne les niveaux Stark de l'ion $\text{Cr}^{3+} (3d^3)$ [16]. Les énergies obtenues à la suite de cette diagonalisation sont fonctions des paramètres de Racah B et C, du champ cristallin Dq et de la constante de couplage spin-orbite λ . Le paramètre Dq est déterminé à partir de l'énergie du niveau Stark $^4T_{2g}$ et le paramètre B à partir de l'énergie du niveau Stark $^4T_{1g}$ dans le site O_h sans couplage spin-orbite. Les valeurs de C sont déterminées à partir du niveau 2E_g avec couplage spin-orbite.

La constante de couplage ξ peut être obtenue :

- À partir des spectres de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE). Dans la littérature, on trouve des valeurs de $\lambda = 75 \text{ cm}^{-1}$ pour le verre ZBLAN [17], avec la relation $\xi = 3\lambda = 225 \text{ cm}^{-1}$.
- À partir des spectres d'absorption, en utilisant l'équation de Neuhauser. La constante de couplage γ correspond à $\sqrt{\frac{6}{5}} \xi$ [18]. Pour le verre ZBLA, on a trouvé $\gamma = 239 \text{ cm}^{-1}$ ce qui donne $\xi = 218 \text{ cm}^{-1}$.

Les valeurs issues des deux techniques sont cohérentes. La valeur obtenue par la Résonance Paramagnétique Électronique (RPE), de manière plus directe, est utilisée pour les calculs.

Les calculs de Dq, B et C sont effectués à partir des énergies des niveaux $^4T_{2g}$, 2E_g et $^4T_{1g}$ trouvés par les deux méthodes (Fano et Neuhauser). La position du niveau $^2T_{1g}$ qui correspond à un épaulement sur la bande d'absorption ne peut pas être obtenue avec une précision suffisante pour pouvoir être prise en compte. Le **Tableau 7** rassemble les résultats des calculs.

D'après ce tableau, on peut conclure que:

- à concentration égale en Cr^{3+} , la valeur de Dq/B du verre ZLAG est proche de celle obtenue pour le verre ZBLA et inférieur à la valeur du verre PZG. Ceci suggère que les distances moyennes Cr-F sont plus longues dans les verres de fluorozirconate que dans le

- verre PZG (le champ cristallin est inversement proportionnel à R^5 , R étant la distance cation-ligand) ;
- la valeur de Dq/B diminue quand la concentration en Cr^{3+} augmente dans le verre ZLAG (**Figure 9**). Ceci peut être lié à l'occupation de deux sites différents dans le verre, qui a été suggéré par M.A. Illarramendi et al. pour les verres ZBLA et BIZYT [19]. À faible concentration, l'ion Cr^{3+} occuperait de façon privilégiée les sites ayant le champ cristallin plus fort ;
 - le champ cristallin apparaît plus faible dans la vitrocéramique que dans le verre.

Tableau 7: Paramètres du champ cristallin dans les différents verres et la vitrocéramique (VC) déterminés par les relations approximatives.

	Méthode	Paramètres				
		Dq (cm^{-1})	B (cm^{-1})	$C_{appr}^{(a)}$ (cm^{-1})	$C_{s.o.}^{(b)}$ (cm^{-1})	Dq/B
PZG 0,5 % Cr^{3+}	Fano	1513	750	3432	3060	2,02
	Neuhauser	1502	762	3430	3119	1,97
ZBLA 0,5 % Cr^{3+}	Fano	1481	817	3369	3073	1,81
	Neuhauser	1482	815	3372	3077	1,82
ZLAG 0,5 % Cr^{3+}	Fano	1451	779	3422	-	1,86
	Neuhauser	1441	798	3413	3153	1,81
VC ZLAG 0,5 % Cr^{3+}	Fano	1403	828	3396	3103	1,69
	Neuhauser	1398	822	3414	3124	1,70
ZLAG 1 % Cr^{3+}	Fano	1446	788	3429	3177	1,83
	Neuhauser	1432	813	3410	3135	1,76
ZLAG 0,1 % Cr^{3+}	Fano	1462	747	3462	3234	1,96
	Neuhauser	1447	789	3419	3164	1,83

^(a) C_{appr} : calculée avec les formules approximatives

^(b) $C_{s.o.}^*$: calculée en tenant compte du couplage spin-orbite ($\lambda = 75 \text{ cm}^{-1}$ en milieu fluoré [17])

À noter: la précision est moins bonne pour le verre ZLAG 0,1 Cr^{3+} et la VC ZLAG 0,5 Cr^{3+} , du fait du fond continu de forte intensité.

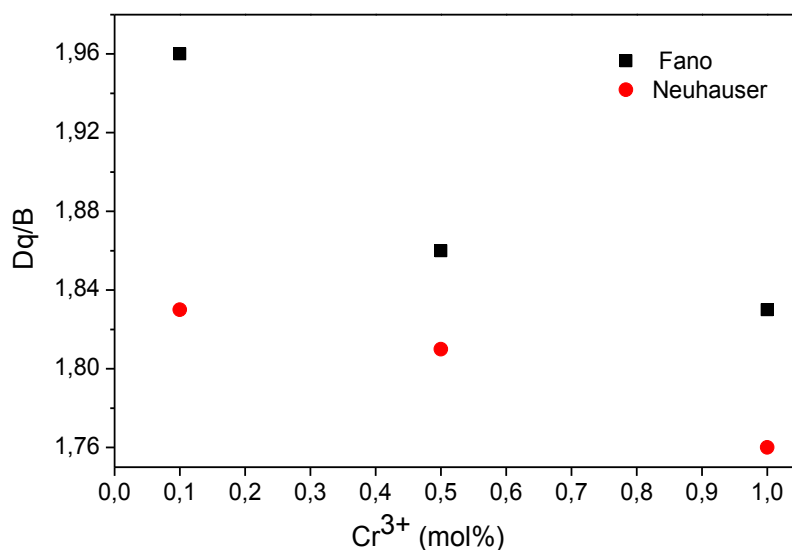


Figure 9: Variation de Dq/B en fonction du dopage en Cr^{3+} dans les verres ZLAG dopés xCr^{3+} ($x= 0,1 ; 0,5$ et 1 mol%) pour les deux méthodes utilisées.

Les valeurs de Dq/B sont inférieures à celles trouvées par P. Le Gall et al. pour le verre ZBLA ($Dq/B = 2,15$) [20]. Ceci s'explique par le fait que ces auteurs ont seulement utilisé les niveaux 2E_g et $^2T_{1g}$ (et pas le niveau $^4T_{1g}$) pour le calcul de Dq/B , alors que la position du niveau 2E_g est fortement influencée par la constante de couplage. On peut le voir dans le **Tableau 8** qui compare les valeurs expérimentales et calculées du verre ZBLA; l'écart sur la position du niveau 2E_g avec et sans couplage spin-orbite est proche de 200 cm^{-1} . En tenant compte du couplage spin-orbite, on arrive à des valeurs expérimentales et calculées proches, à l'exception du niveau $^2T_{1g}$. Les valeurs calculées pour les autres verres et la vitrocéramique sont rassemblées dans l'**annexe II**.

Tableau 8: Comparaison des valeurs expérimentales (méthode de Neuhauser) et calculées avec et sans couplage spin-orbite (S.O.), des niveaux d'énergie de Cr^{3+} dans le verre ZBLA.

niveau	E_{exp} (cm^{-1})	sans S.O.	avec S.O.	
		$E_{\text{cal}} (\text{sans S.O.})$ (cm^{-1})	$E_{\text{cal}} (\text{sans S.O.})$ (cm^{-1})	Multiplicité
$^4\text{A}_{2g} (^4\text{F})$	0	0	0	(4)
$^4\text{T}_{2g} (^4\text{F})$	14819	14820	14649	(4)
			14731	(2)
			14794	(4)
			14857	(2)
$^2\text{E}_g (^2\text{G})$	15211	15015	15211	(4)
$^2\text{T}_{1g} (^2\text{G})$	16181	15806	15789	(4)
			15884	(2)
$^2\text{T}_{2g} (^2\text{G})$	21866	22125	21914	(2)
			21941	(4)
$^4\text{T}_{1g} (^4\text{F})$	22184	22185	22221	(4)
			22293	(4)
			22315	(2)
			22438	(2)

I.1.4.2 Diagramme Tanabe-Sugano

L'énergie des états électroniques excités dépend de la force du champ des ligands qui est donnée par Dq/B . Connaissant les paramètres de Racah B et C ainsi que la constante de couplage spin-orbite, il est alors possible de déterminer l'évolution de l'ensemble des énergies de ces états.

Afin d'interpréter les spectres d'absorption de l'ion Cr^{3+} dans les matrices fluorées, on a reconstruit le diagramme de Tanabe-Sugano en fixant le rapport $C/B = 3,79$ (valeur moyenne observée dans nos verres). La **Figure 10** présente le résultat.

On voit sur le diagramme que les niveaux $^2\text{E}_g$ et $^4\text{T}_{2g}$ se croisent pour la valeur de Dq/B du verre PZG alors que le niveau $^4\text{T}_{2g}$ est en dessous de celui de $^2\text{E}_g$ pour les verres ZBLA et ZLAG. Ceci explique pourquoi on a un creux d'interférence plus marqué dans le verre PZG.

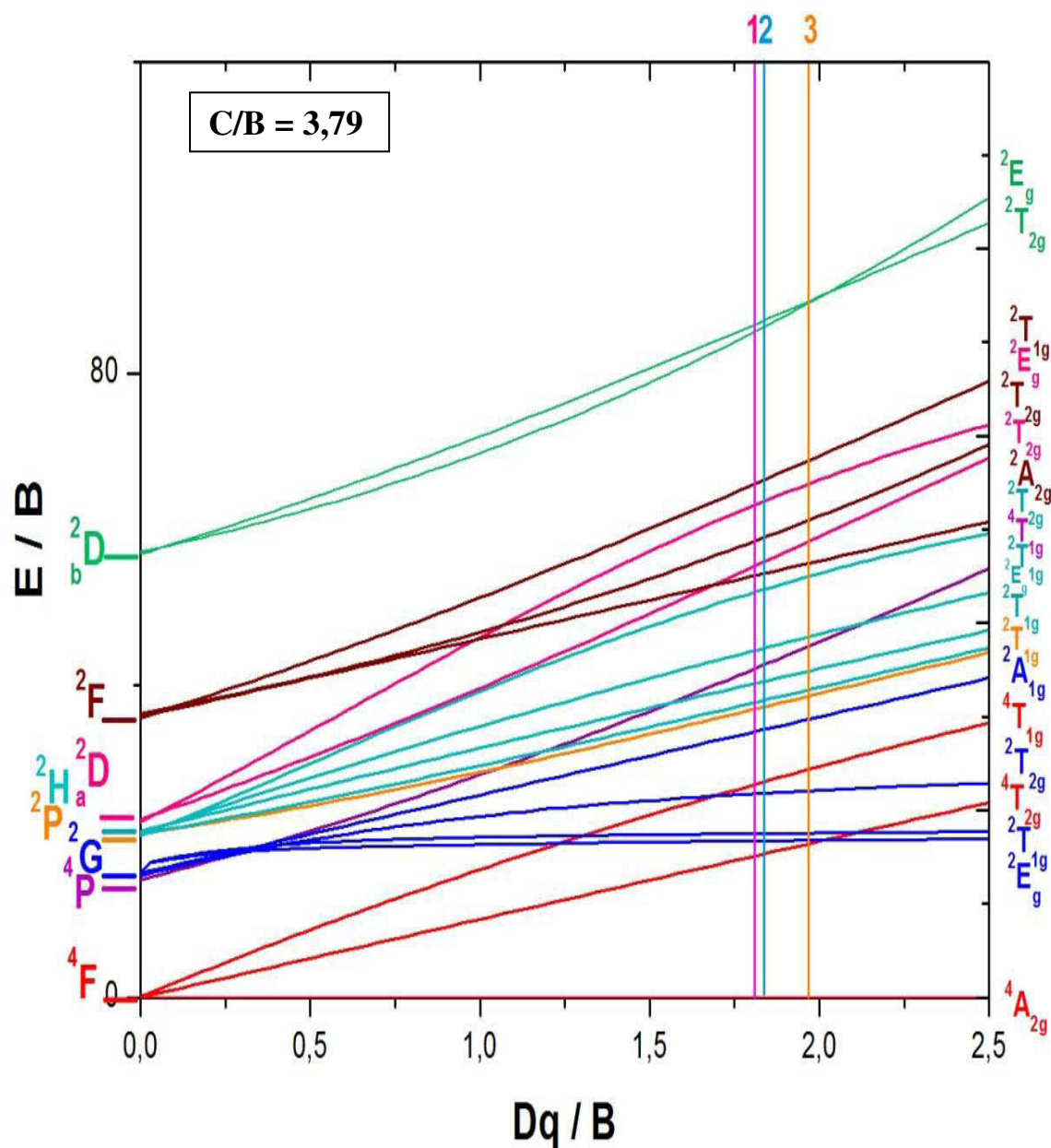


Figure 10: Diagramme de Tanabe-Sugano pour l'ion Cr^{3+} en site octaédrique (1 = Verre ZBLA et ZLAG, 2 = VC ZLAG et 3= verre PZG).

I.1.5 Conclusion

Les spectres d'absorption de Cr^{3+} dans les verres fluorés (PZG, ZBLA et ZLAG) et dans la vitrocéramique ZLAG ont été étudiés. Ces spectres possèdent un creux d'interférence et un épaulement associés au phénomène d'antirésonance de Fano. Deux méthodes ont été utilisées (Fano et Neuhauser) pour déterminer la position des bandes larges ainsi que des creux. Un écart élevé est observé entre les deux méthodes pour la position des bandes des transitions permises $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ et $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$ sauf pour le verre ZBLA. Par contre, les écarts sont faibles pour la position de $^2\text{E}_g$. La méthode proposée par Neuhauser permet de retrouver la forme exacte des

spectres. Avec la méthode de Fano, les résultats sont fortement dépendants du choix de l'ajustement de la bande sans couplage et semblent donc moins fiables. D'après les calculs avec les deux méthodes et à une même concentration en chrome, la valeur de Dq/B du verre ZLAG est proche de celle du verre ZBLA et inférieure à celle du PZG. Quand on augmente la concentration en chrome dans le verre ZLAG, la valeur de Dq/B diminue. Ceci peut être lié à une occupation de deux sites différents dans cette matrice. Dans le cas de la vitrocéramique ZLAG avec la même concentration que celle du verre, le champ cristallin apparaît plus faible.

Un calcul théorique a permis de retracer précisément le diagramme de Tanabe-Sugano en tenant compte de la constante de couplage spin-orbite. On voit alors que les niveaux 2E_g et $^4T_{2g}$ sont très proches dans le verre PZG ce qui permet d'expliquer le creux d'interférence intense observé dans ce type de verre. Ce calcul a permis aussi d'expliquer les incohérences concernant les valeurs élevées de Dq/B élevées trouvées par P. Le Gall et al. dans les verres fluorés.

I.2 Conversion de fréquence dans les matrices co-dopées Cr^{3+} - Yb^{3+}

Comme décrit dans le **chapitre I-§ III.2.3.2**, le mécanisme de down-shifting permet de produire un photon de basse énergie (~ 1000 nm) à partir d'un photon de plus haute énergie. La **Figure 11** présente le mécanisme de down-shifting entre les ions Cr^{3+} et Yb^{3+} sous excitation dans le bleu à 466 nm. Comme nous venons de le voir dans les verres ZLAG et ZBLA, le niveau $^4T_{2g}$ de Cr^{3+} occupe la position la plus basse dans le diagramme d'énergie de Cr^{3+} . L'ion donneur (Cr^{3+}) va céder son énergie à l'ion accepteur (Yb^{3+}) qui par la suite émet un photon proche infra-rouge vers 980 nm. On note que le transfert d'énergie se fait principalement par un mécanisme de down-shifting de $Cr^{3+}: ^4T_{2g}$ vers $Yb^{3+}: ^2F_{5/2}$, la probabilité du mécanisme de quantum-cutting de $Cr^{3+}: ^4T_{1g}$ (F) ou $^4T_{1g}$ (P) étant faible du fait des nombreux états métastables du Cr^{3+} .

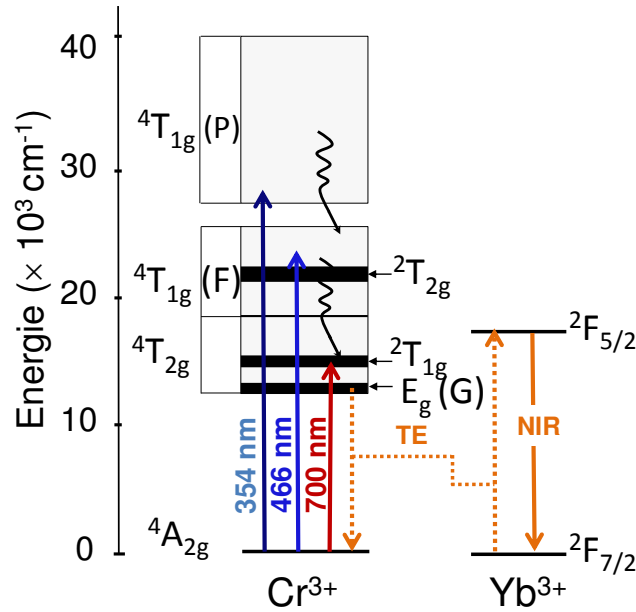


Figure 11: Processus de down-shifting entre les ions Cr^{3+} et Yb^{3+} (TE = transfert d'énergie).

I.2.1 Spectres d'absorption

I.2.1.1 Verres ZLAG

La **Figure 12a** présente l'évolution du coefficient d'absorption de l'ion Cr^{3+} pour les verres ZLAG co-dopés $x\text{Cr}^{3+}-1\text{Yb}^{3+}$ (x allant de 0,1 à 1 mol%). On observe une bande intense centrée sur 466 nm qui correspond à la transition du niveau fondamental $^4\text{A}_{2g}$ vers le niveau excité $^4\text{T}_{1g}$; cette longueur d'onde est utilisée pour un pompage direct dans le bleu. L'autre bande d'absorption se situe dans le rouge (centrée sur 700 nm). Dans la **Figure 12b**, on montre la variation du coefficient d'absorption dans le bleu et le rouge en fonction de la concentration en Cr^{3+} en prenant le maximum des pics. Dans les deux cas, on obtient une variation linéaire avec une section efficace d'absorption de Cr^{3+} :

$$\sigma_{\text{abs}} = 0,35 \pm 0,02 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ à } 466 \text{ nm et } \sigma_{\text{abs}} = 0,24 \pm 0,003 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ à } 700 \text{ nm.}$$

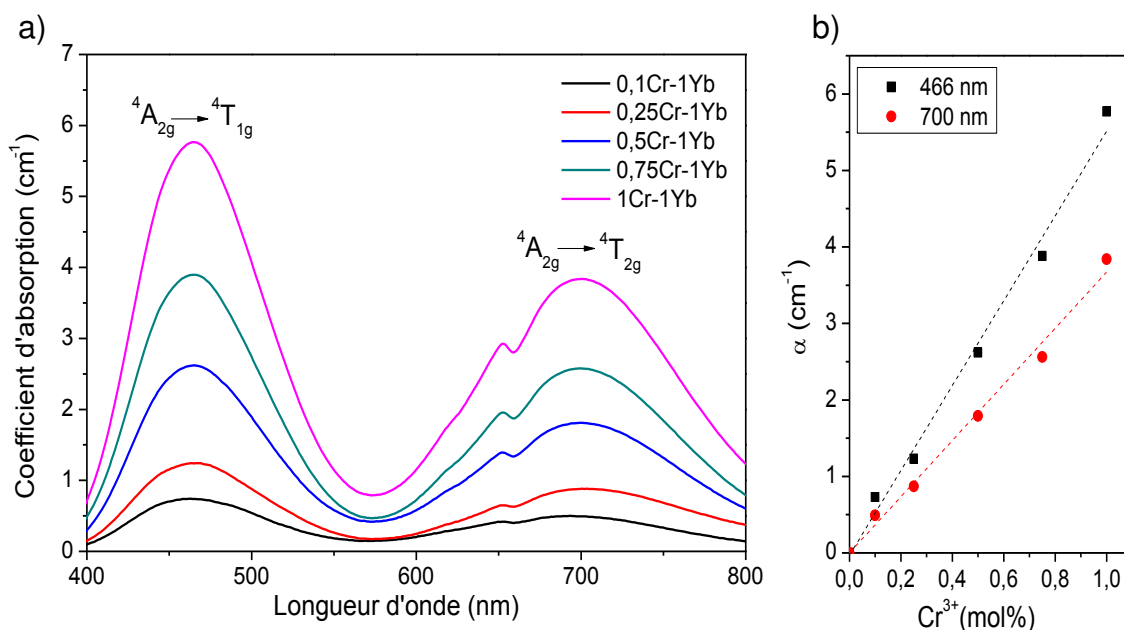


Figure 12: a) Coefficients d'absorption α de Cr³⁺ des verres ZLAG co-dopés Cr³⁺-Yb³⁺
 b) Variation de α dans le bleu et le rouge en fonction de la concentration en Cr³⁺.

Pour suivre l'évolution du coefficient d'absorption de l'ion Yb³⁺ à 978 nm des verres ZLAG, nous avons choisi la concentration 0,5 mol% en Cr³⁺ (celle donnant par la suite la plus forte intensité de luminescence). La concentration en ytterbium varie de 0 à 5 mol%.

La **Figure 13** présente les résultats obtenus. Comme attendu, le coefficient d'absorption varie linéairement en fonction de la concentration de Yb³⁺ donnant une section efficace d'absorption de Yb³⁺: $\sigma_{\text{abs}} = 1,10 \pm 0,05 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ à 978 nm pour le verre ZLAG.

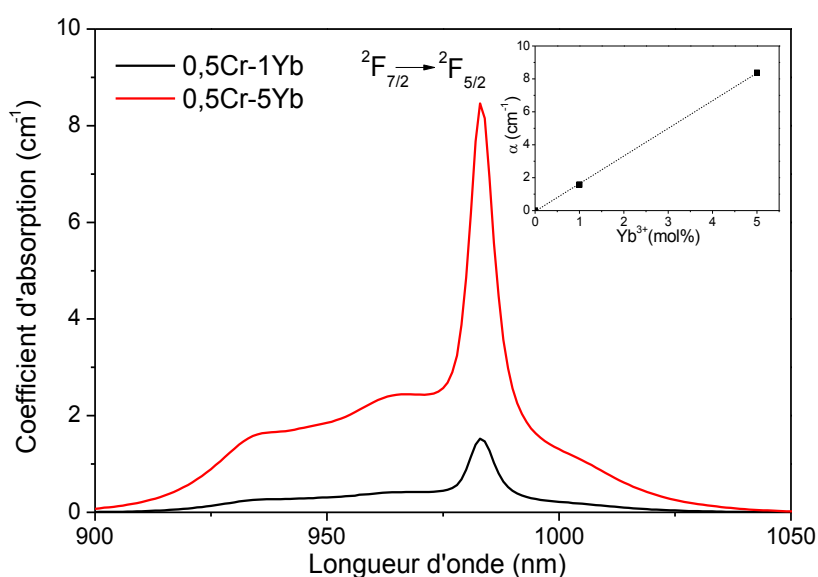


Figure 13: Coefficient d'absorption de l'ion Yb³⁺ des verres ZLAG co-dopés 0,5Cr³⁺-xYb³⁺.
 L'encadré donne la variation du coefficient d'absorption en fonction du dopage en Yb³⁺.

I.2.1.2 Verres ZBLA

De la même façon que pour les verres ZLAG, nous avons tracé sur la **Figure 14a** l'évolution du coefficient d'absorption de Cr^{3+} des verres ZBLA co-dopés $x\text{Cr}^{3+}-1\text{Yb}^{3+}$ (x allant de 0,1 à 1 mol%). Les deux bandes intenses sont centrées sur 449 nm et 680 nm. On constate une augmentation du coefficient d'absorption en augmentant la concentration en chrome. La **Figure 14b**, montre une variation linéaire du coefficient d'absorption de Cr^{3+} dans le bleu et le rouge. On note que ces sections efficaces sont identiques à celles observées dans le verre ZLAG :

$$\sigma_{\text{abs}} = 0,36 \pm 0,06 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ à } 449 \text{ nm et } \sigma_{\text{abs}} = 0,27 \pm 0,001 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ à } 680 \text{ nm.}$$

L'évolution du coefficient d'absorption de l'ion Yb^{3+} dans les verres ZBLA est présentée dans la **Figure 15**. La concentration est fixée à 0,5 mol% en Cr^{3+} ; la concentration en ytterbium varie de 0 à 10 mol%.

La section efficace d'absorption de Yb^{3+} vaut : $\sigma_{\text{abs}} = 0,94 \pm 0,04 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ à 978 nm pour le verre ZBLA. On note donc une section efficace plus faible pour ce verre en comparaison du verre ZLAG, en accord avec de précédents résultats obtenus sur des verres ZLAG et ZLAG-10B co-dopés $\text{Pr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ [21].

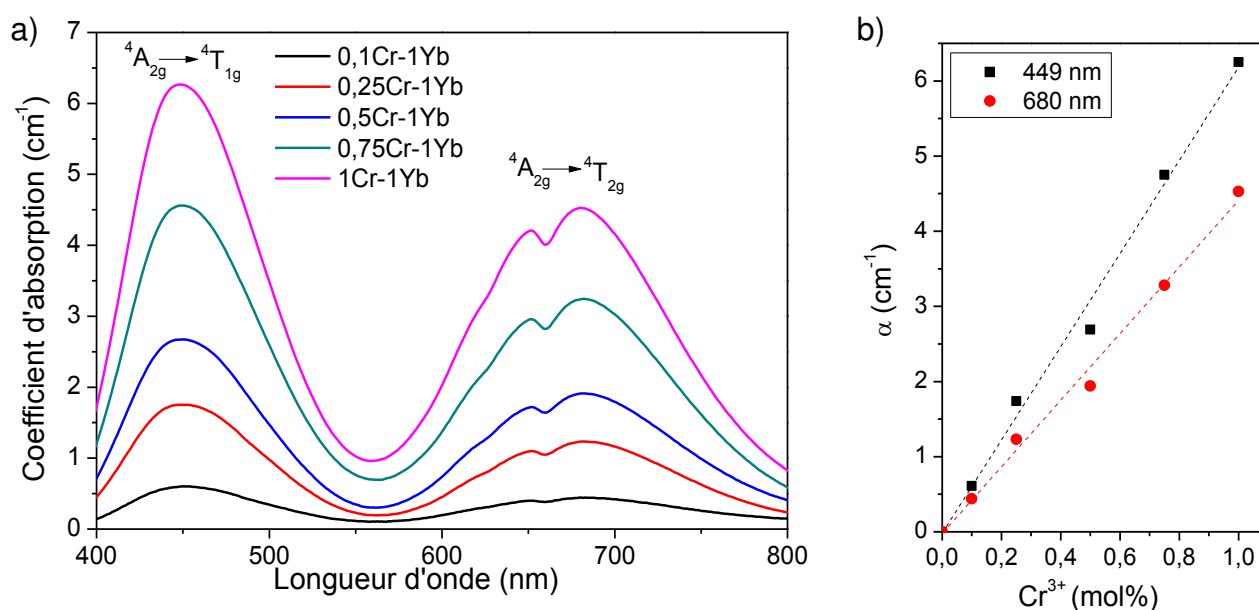


Figure 14: a) Coefficients d'absorption α de Cr^{3+} des verres ZBLA co-dopés $\text{Cr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$
b) Variation de α dans le bleu et le rouge en fonction de la concentration en Cr^{3+} .

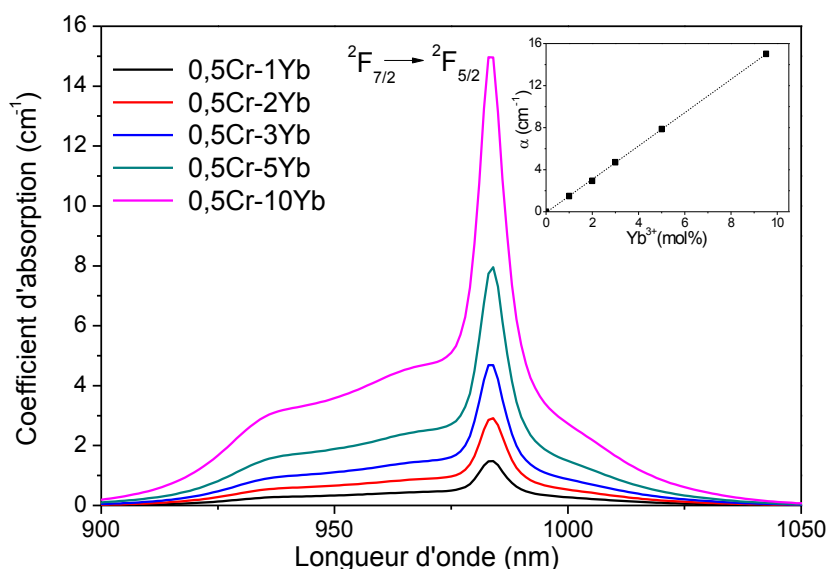


Figure 15: Coefficient d'absorption α de l'ion Yb^{3+} dans les verres ZBLA co-dopés $0,5\text{Cr}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$. L'encadré donne la variation de α en fonction du dopage en Yb^{3+} .

I.2.2 Luminescence de Yb^{3+}

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés à l'aide d'un spectrofluorimètre Edinburg Instruments (Ltd. F920), à l'*Institut Sciences Chimiques de Rennes en collaboration avec V. Nazabal de l'équipe Verres et Céramiques*. Une lampe au Xénon est utilisée comme source excitatrice. Pour tous les enregistrements, nous avons utilisé un filtre orange à 550 nm placé après l'échantillon.

Pour les verres ZLAG et ZBLA mono-dopés Cr^{3+} , aucune luminescence n'a été observée à température ambiante, contrairement au verre d'oxyfluorure $50\text{SiO}_2\ 20\text{Al}_2\text{O}_3\ 30\text{CaF}_2$ co-dopé $0,1\text{CrF}_3 - x\text{YbF}_3$ (x allant de 0 à 4 mol%) où une bande correspondant à la transition $^4\text{T}_{2g} \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$ est détectée à 890 nm [22]. Dans les verres fluorés, on la voit uniquement à basse température comme indiqué par R. Balda et al.[23]. Il ne sera donc pas possible de quantifier l'efficacité du transfert car ce calcul nécessite la mesure de la durée de vie d'un niveau d'énergie du donneur en fonction de la concentration en accepteur.

I.2.2.1 Spectres de luminescence des verres ZLAG

La luminescence de l'ion Yb^{3+} dans les verres ZLAG co-dopés $x\text{Cr}^{3+}-1\text{Yb}^{3+}$ sont enregistrés dans le proche infra-rouge de 900 à 1100 nm, en excitant dans le bleu à 466 nm. Les spectres sont présentés sur la **Figure 16**. La bande à 978 nm et son épaulement à 1000 nm sont attribués à l'émission $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ de l'ion Yb^{3+} . Ces résultats sont une évidence du transfert d'énergie de Cr^{3+} vers Yb^{3+} . On constate une similitude dans la forme des bandes de

luminescence avec une forte intensité à 0,5 mol% en Cr^{3+} qui semble être la meilleure concentration en chrome.

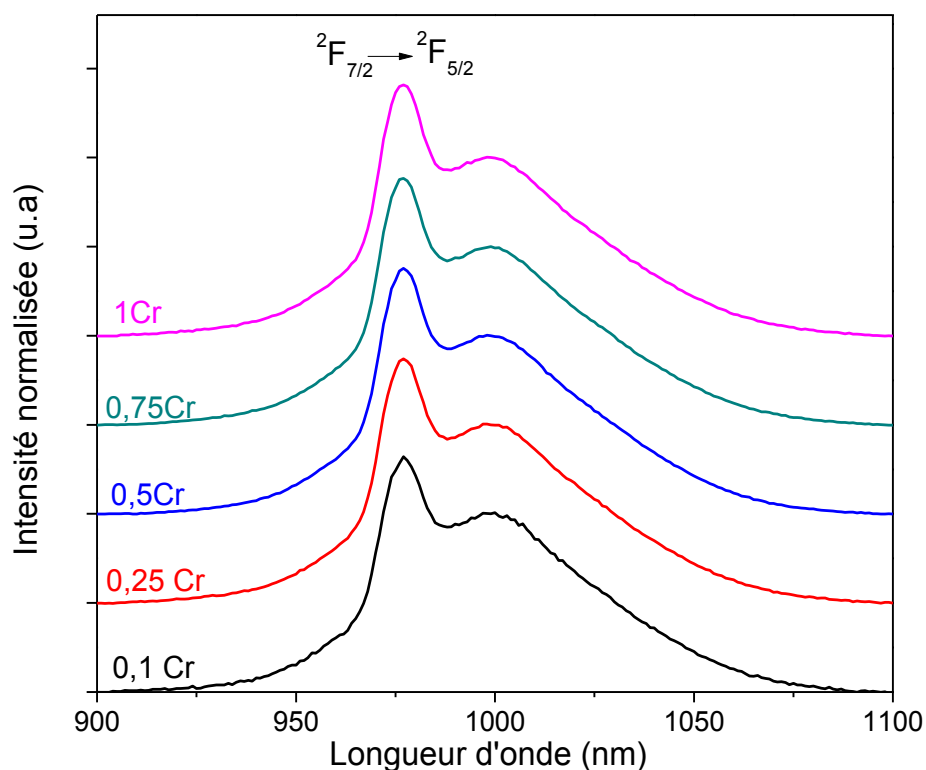


Figure 16: Spectres de luminescence des verres ZLAG co-dopés $x\text{Cr}^{3+}$ - 1Yb^{3+} dans le proche-IR.

De la même façon, la **Figure 17** présente les spectres de luminescence des verres ZLAG co-dopés $0,5\text{Cr}^{3+}$ - $y\text{Yb}^{3+}$ (avec $y = 1$ et 5 mol%). L'intensité diminue qualitativement quand on augmente la concentration en Yb^{3+} de 1 à 5 mol%. Les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité de la bande à 1000 nm. Contrairement à la série précédente, l'allure des spectres est fortement modifiée quand la concentration en Yb^{3+} varie. L'intensité de la bande d'émission à 978 nm diminue relativement par rapport à la bande à 1000 nm et se décale vers les grandes longueurs d'onde quand la concentration en Yb^{3+} augmente. La diminution de l'intensité du pic à 978 nm est due à un phénomène de réabsorption [24,25] d'autant plus intense que la concentration en Yb^{3+} est élevée. En effet, on observe un fort recouvrement des spectres d'absorption et d'émission de l'Ytterbium vers 980 nm.

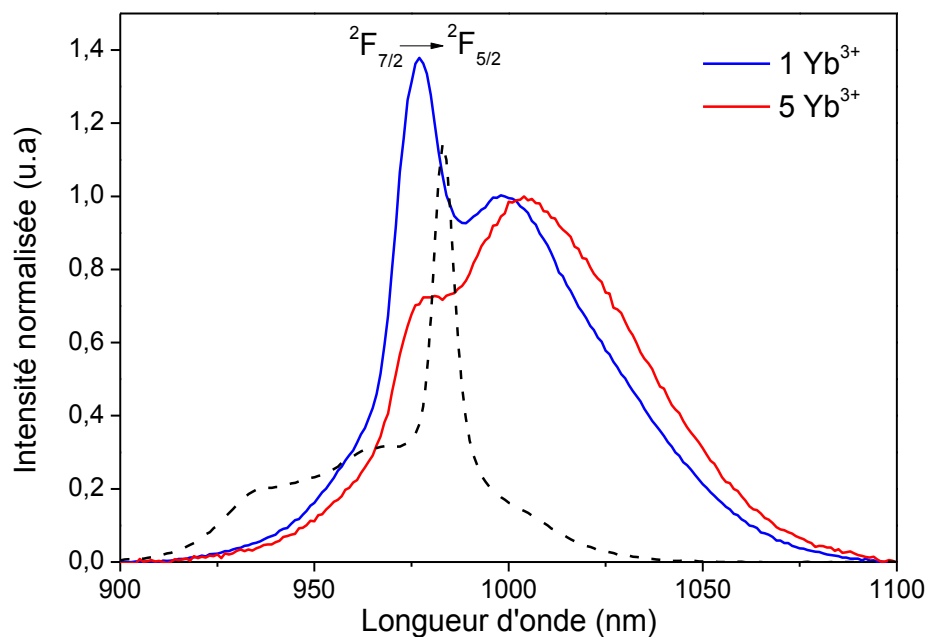


Figure 17: Spectres de luminescence des verres ZLAG co-dopés $0,5\text{Cr}^{3+}\text{-yYb}^{3+}$ dans le proche-IR. On a superposé le spectre d'absorption de Yb^{3+} (en pointillés) afin de mettre en évidence le phénomène de réabsorption à 980 nm.

I.2.2.2 Spectres de luminescence des verres ZBLA

Afin de comparer les deux matrices, nous avons enregistré les spectres de luminescence de l'ion Yb^{3+} dans les séries de verres ZBLA co-dopés $x\text{Cr}^{3+}\text{-1Yb}^{3+}$ (avec x allant de 0,1 à 1 mol% en Cr^{3+}) et $0,5\text{Cr}^{3+}\text{-yYb}^{3+}$ (avec y allant de 1 à 10 mol% en Yb^{3+}). Ces spectres, normalisés sur l'intensité de la bande à 1000 nm sont présentés sur les **Figures 18 et 19**.

Les observations sont comparables à celles de la matrice ZLAG. Pour la concentration la plus élevée en Yb^{3+} (10 mol%), la composante Stark à 980 nm disparaît totalement. À concentration égale en Yb^{3+} (5 mol%), le phénomène de réabsorption semble un peu moins important dans le verre ZLAG que dans le verre ZBLA.

Des mesures de durée de vie du niveau $^2\text{F}_{7/2}$ de Yb^{3+} sont prévues prochainement pour les séries de verres ZLAG et ZBLA co-dopés $0,5\text{Cr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$, afin de quantifier le taux de transfert.

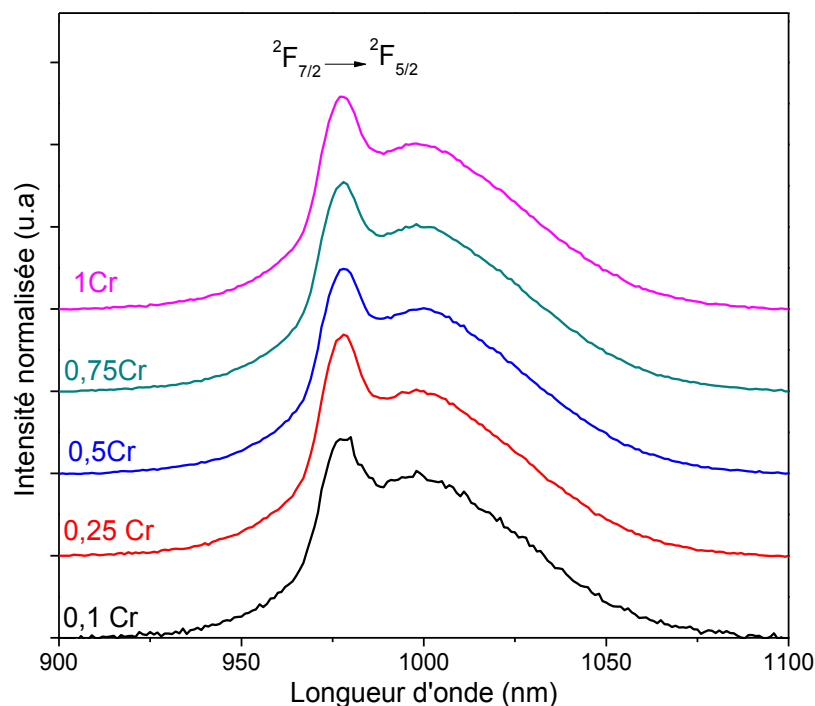


Figure 18: Spectres de luminescence des verres ZBLA co-dopés $x\text{Cr}^{3+}$ - 1Yb^{3+} dans le proche-IR.

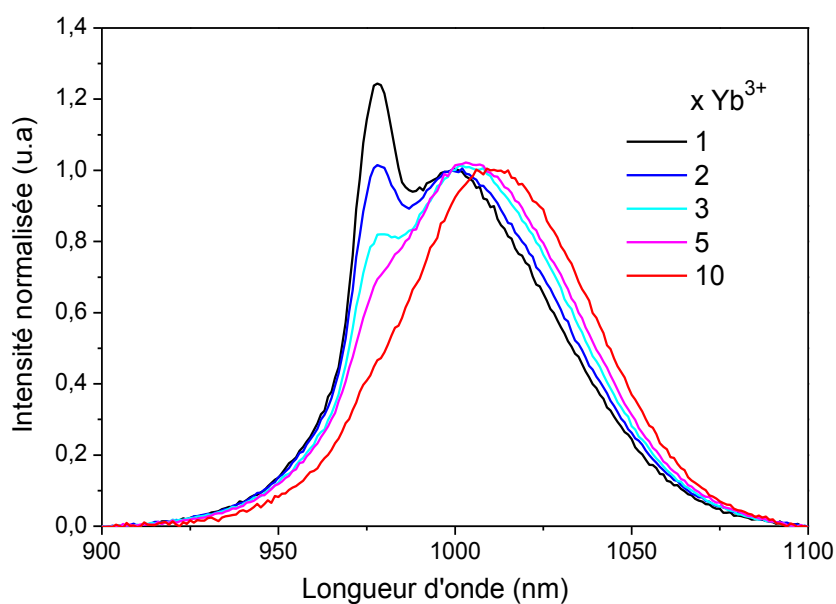


Figure 19: Spectres de luminescence des verres ZBLA co-dopés $0,5\text{Cr}^{3+}$ - $y\text{Yb}^{3+}$ dans le proche-IR.

1.2.2.3 Spectres d'excitation

Afin de confirmer le mécanisme de transfert d'énergie de Cr^{3+} vers Yb^{3+} , les spectres d'excitation des verres ZLAG et ZBLA co-dopés $0,5\text{Cr}^{3+}$ - 1Yb^{3+} ont été collectés à 980 nm (**Figure 20**). Les bandes d'excitation dans les domaines 350-550 nm et 600-800 nm

correspondent aux bandes d'absorption de Cr^{3+} , ce qui confirme le mode d'excitation des ions Yb^{3+} par transfert d'énergie. La faible bande d'excitation dans l'UV vers 300 nm est associée aux ions Yb^{3+} . La même allure a été observée dans les verres d'oxyfluorure co-dopés Cr^{3+} - Yb^{3+} [22].

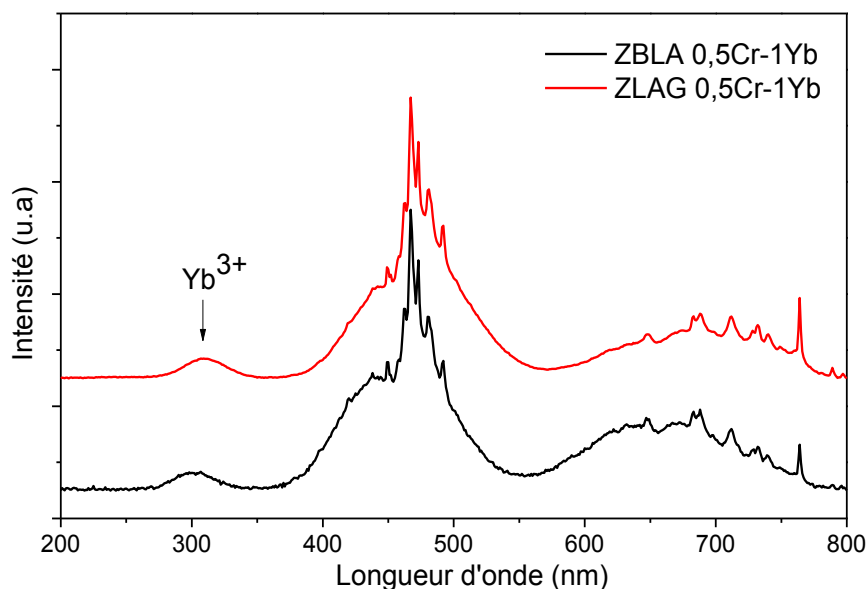


Figure 20: Spectres d'excitation des verres ZLAG et ZBLA co-dopés $0,5\text{Cr}^{3+}$ - 1Yb^{3+} collectés à 980 nm.

I.2.3 Conclusion

Dans cette partie traitant du processus de down-shifting dans les matrices co-dopées Cr^{3+} - Yb^{3+} , les verres ZLAG et ZBLA avec différents co-dopages ont été analysés et comparés. Les spectres d'absorption de Cr^{3+} montrent deux fortes bandes d'absorption dans le bleu (466 nm pour le ZLAG et 449 nm pour le ZBLA) et le rouge (700 nm pour le ZLAG et 680 nm pour le ZBLA) dont l'intensité augmente linéairement jusqu'à 0,5 mol% en Cr^{3+} .

Dans les deux matrices, l'émission de Yb^{3+} correspondant à la transition $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ a été observée vers 980 nm, après pompage dans le bleu. Il y a donc bien un transfert d'énergie de Cr^{3+} vers Yb^{3+} , confirmé par le spectre d'excitation. Une concentration optimale en Cr^{3+} , égale à 0,5 mol% donnant la plus forte intensité de luminescence, a été retenue. En augmentant la concentration en Yb^{3+} , on voit apparaître le phénomène de réabsorption pour la composante Stark à 980 nm. On pourra estimer que la concentration optimale en Yb^{3+} est de 5 mol %.

II. Spectroscopie de l'ion Thulium (III)

Le but de cette étude est de caractériser la luminescence de l'ion Tm^{3+} et les transferts d'énergie $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ dans les matrices ZBLA et ZLAG. La **Figure 21** montre les diagrammes des niveaux d'énergie des ions Tm^{3+} et $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ et explique les transferts d'énergie réalisés entre les dopants.

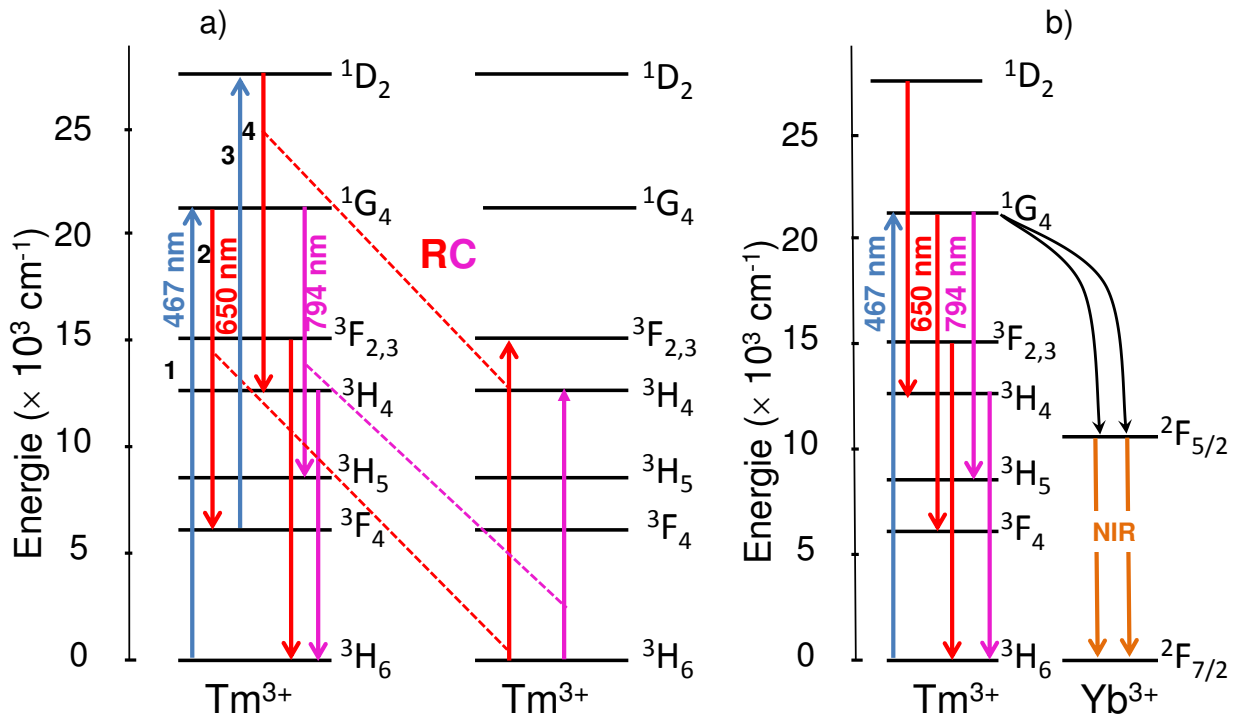


Figure 21: Schéma des niveaux d'énergie de Tm^{3+} et $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$.

a) mécanismes de relaxation croisée (RC) des ions Tm^{3+} et

b) mécanisme de QC entre les ions Tm^{3+} et Yb^{3+} .

Après excitation dans le bleu à 467 nm (1), l'ion Tm^{3+} peut émettre :

- à 794 nm, via les transitions $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ et $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ avec conversion d'un photon bleu en photon proche infra-rouge. L'intensité de chacune de ces émissions est proportionnelle à la population des niveaux 1G_4 et 3H_4 .
- à 650 nm, via les transitions $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ (2), $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (4) et $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ avec conversion d'un photon bleu en photon rouge. La probabilité de la transition $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ est a priori faible du fait de la transition non radiative entre les niveaux $^3F_{2,3}$ et 3H_4 . Le peuplement du niveau 1D_2 se fait par absorption d'un photon bleu à partir du niveau 3F_4 (3) [26].

Dans le cas du co-dopage $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, le dépeuplement du niveau excité $^1\text{G}_4$ peut se faire :

- par un transfert d'énergie coopératif de l'ion Tm^{3+} vers deux ions Yb^{3+} [27,28], comme suit : $(\text{Tm}^{3+} : ^1\text{G}_4, \text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{7/2}, \text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{7/2}) \rightarrow (\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6, \text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2}, \text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2})$.
Les ions Yb^{3+} émettent alors à 980 nm (quantum-cutting avec conversion d'un photon bleu en deux photons proche infra-rouge) ;
- par un transfert d'énergie de l'ion Tm^{3+} vers un ion Yb^{3+} par relaxation croisée assistée par phonon : $(\text{Tm}^{3+} : ^1\text{G}_4, \text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{7/2}) \rightarrow (\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_5, \text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2})$ ou $(\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4, \text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{7/2}) \rightarrow (\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6, \text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2})$. Il s'agit ici de down-shifting. L'écart énergétique vaut 2390 cm^{-1} soit environ 4 phonons.
- par relaxation croisée entre deux ions Tm^{3+} expliqué précédemment, comme suit :
- à 650 nm $(\text{Tm}^{3+} : ^1\text{G}_4, \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6) \rightarrow (\text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_4, \text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_{2,3}), (\text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_{2,3}, \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6) \rightarrow (\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6, \text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_{2,3})$ ou $(\text{Tm}^{3+} : ^1\text{D}_2, \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6) \rightarrow (\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4, \text{Tm}^{3+} : ^3\text{F}_{2,3})$,
- à 794 nm $(\text{Tm}^{3+} : ^1\text{G}_4, \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6) \rightarrow (\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_5, \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4)$ ou $(\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4, \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6) \rightarrow (\text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_6, \text{Tm}^{3+} : ^3\text{H}_4)$.

II.1 Conversion de fréquence dans les matrices mono-dopées Tm^{3+}

II.1.1 Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption des verres ZLAG dopés $x \text{ Tm}^{3+}$ (x allant de 0,25 à 5 mol%) sont présentés sur la **Figure 22a**. On observe deux bandes d'absorption dans le visible, à 467 nm (transition $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$) et à 684 nm (transition $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_{2,3}$) et une bande dans l'infra-rouge vers 800 nm (transition $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$). Sur la **Figure 22b**, on voit que le coefficient d'absorption varie linéairement en fonction de la concentration en Tm^{3+} , donnant une section efficace d'absorption dans le bleu: $\sigma_{\text{abs}} = 0,11 \pm 0,04 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ à 467 nm.

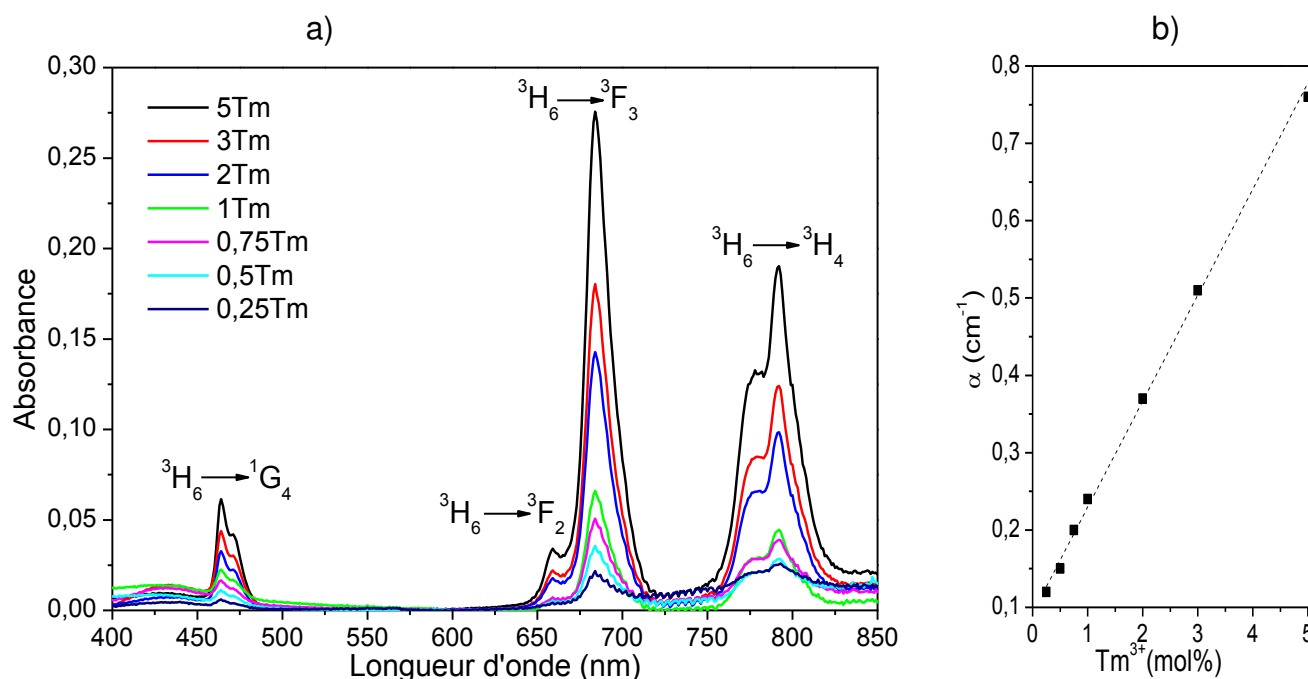


Figure 22: a) Spectres d'absorption des verres ZLAG dopés xTm^{3+} . b) Variation du coefficient d'absorption α en fonction du dopage en Tm^{3+} à 467 nm.

II.1.2 Spectres de luminescence

Dans un premier temps, il s'agit d'enregistrer les émissions de Tm^{3+} sous excitation à 467 nm. Seul le spectre du verre ZLAG 0,75 mol% Tm^{3+} est montré sur la **Figure 23** car des bandes parasites apparaissent sur tous les autres spectres, du fait de la plus faible intensité de luminescence ; à faible concentration, la luminescence est insuffisante et à forte concentration, il y a le phénomène de quenching de concentration.

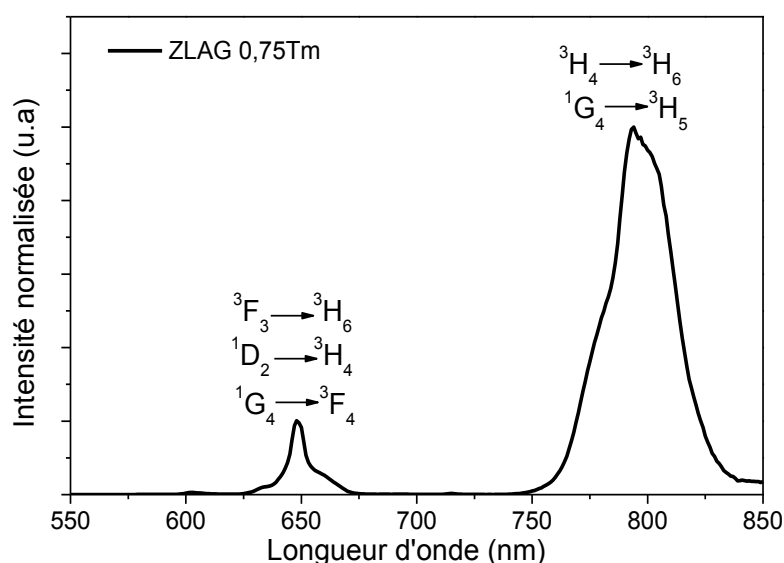


Figure 23: Spectre de luminescence visible et proche-IR de Tm^{3+} sous excitation à 467 nm dans le verre ZLAG dopé 0,75 Tm^{3+} .

On observe une faible émission dans le rouge à 650 nm (transitions $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$ et $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$) et une forte émission dans le proche infra-rouge à 794 nm (transition $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ et $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$). L'intensité relative de ces deux émissions dépend de la matrice: dans les verres d'oxyde (germanate [27]), la bande d'émission à 650 nm est intense alors que celle à 794 nm est très faible.

II.1.2.1 Courbes de déclin de l'émission à 650 nm

Nous avons étudié le déclin de luminescence à 650 nm des verres ZLAG dopés x Tm³⁺ (x allant de 0,25 à 5 mol%). Le but est de suivre le phénomène de quenching de concentration pour l'émission dans le rouge. La **Figure 24** montre les courbes de déclin des verres ZLAG en fonction de la concentration en Tm³⁺.

Les courbes sont ajustées à l'aide de double exponentielle selon la formule de l'Equation II.1 avec un déclin lent (temps long) et un déclin rapide (temps court), ce qui indique que l'émission provient de deux niveaux:

$$I = I_0 [A_l \exp (-t/\tau_l) + A_r \exp (-t/\tau_r)] \quad (\text{Equation II.1})$$

Les résultats de l'ajustement sont rassemblés dans le **Tableau 9**. La durée de vie moyenne entre les ions Tm³⁺ notée τ_{moyen} est calculée à partir de ces équations :

$$\tau_{\text{moyen}} = [A_l \tau_l + A_r \tau_r] / (A_l + A_r) \quad (\text{Equation II.2})$$

Des exemples d'ajustement des déclins à l'aide de l'équation II.1. sont présentés **Figure 25**.

D'après les valeurs de durée de vie radiative (τ_R) [29, 30], on peut attribuer les deux durées de vie observées aux niveaux 1G_4 (temps long, $\tau_R = 820 \mu s$ dans le verre ZBLA et $\tau_R = 730 \mu s$ dans le verre ZBLAN) et 1D_2 (temps court, $\tau_R = 60 \mu s$ dans les verres ZBLA et ZBLAN). On ne peut pas exclure la participation du niveau 3F_3 dont la durée de vie radiative est de $650 \mu s$ dans les verres ZBLA et $750 \mu s$ dans les verres ZBLAN.

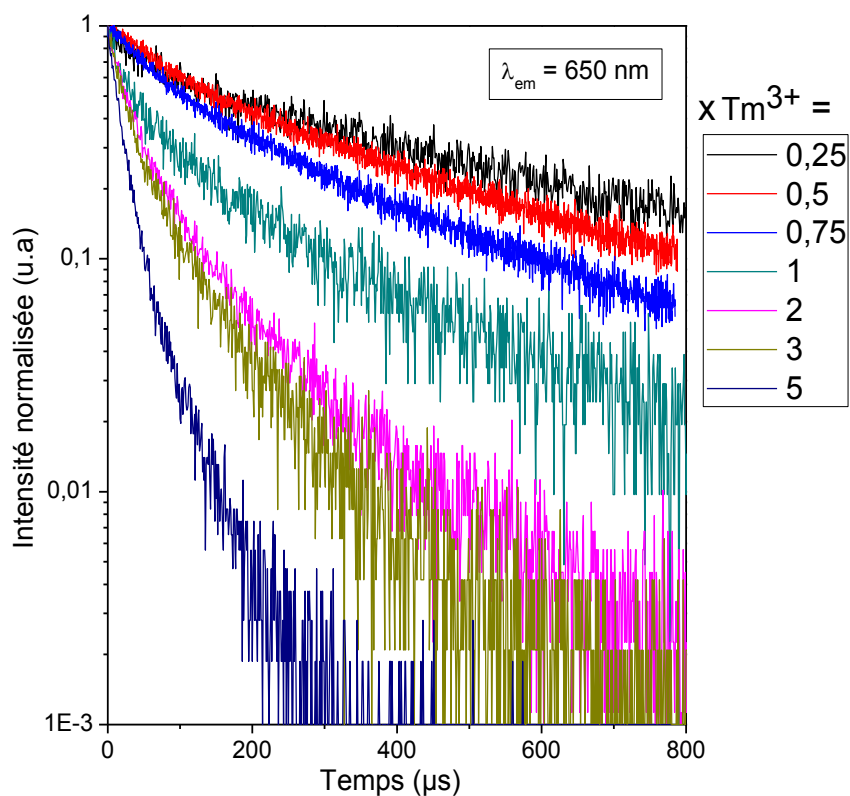


Figure 24: Courbes de déclin (échelle logarithmique) de Tm^{3+} à 650 nm pour les verres ZLAG- xTm^{3+} après excitation à 467 nm.

Tableau 9: Résultat de l'ajustement des courbes de déclin par une double exponentielle pour l'émission à 650 nm des verres ZLAG- xTm^{3+} .

Tm^{3+} (mol %)	A_l	τ_l (μs)	A_r	τ_r (μs)	τ_{moyen} (μs)
0,25	0,3	539 ± 10	0,6	59 ± 4	381 ± 12
0,5	0,6	451 ± 7	0,4	91 ± 3	300 ± 11
0,75	0,6	295 ± 13	0,4	68 ± 1	197 ± 10
1	0,4	234 ± 3	0,5	31 ± 1	114 ± 3
2	0,3	126 ± 2	0,7	$29,0 \pm 0,5$	58 ± 2
3	0,3	96 ± 2	0,7	$24,0 \pm 0,5$	47 ± 2
5	0,8	53 ± 3	0,2	$17,0 \pm 0,5$	23 ± 2

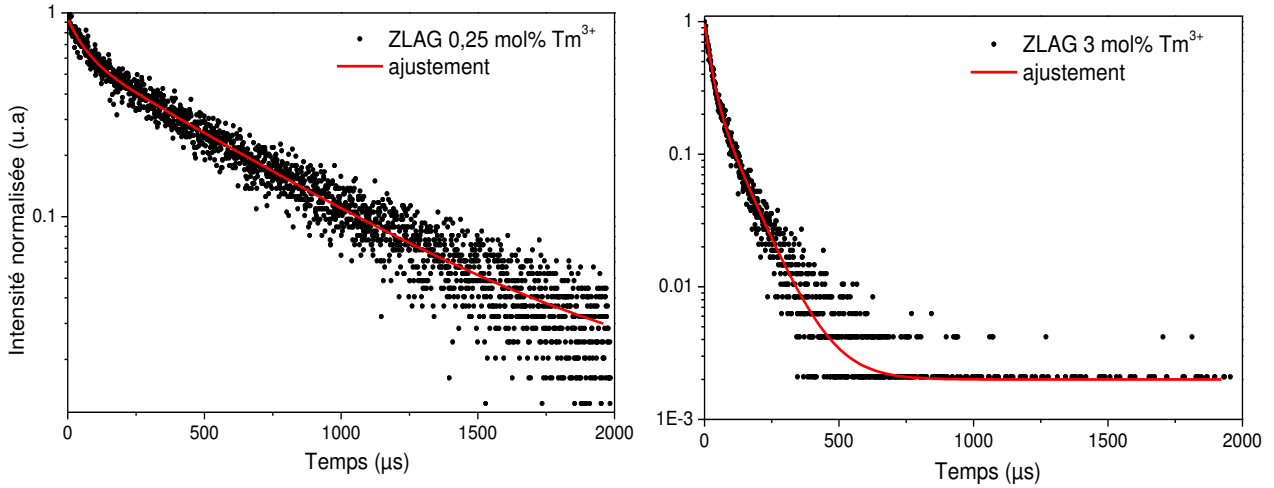
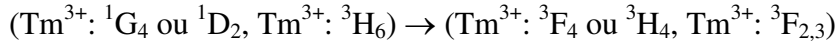


Figure 25: Ajustement des déclin de la Figure 24 à l'aide de l'équation II.1.

La diminution continue de la durée de vie moyenne avec l'augmentation de la concentration en Tm^{3+} , mise en évidence sur la **Figure 26a**, fait penser à un processus de quenching de concentration. D'autre part, la variation linéaire de l'inverse de la durée de vie en fonction de la concentration (**Figure 26b**) est le signe d'un mécanisme de relaxation croisée entre deux ions Tm^{3+} pour les transitions $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ou $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ (déclin lent). Les mécanismes correspondants sont :



Ces mécanismes font diminuer le processus d'up-conversion [31] et par conséquent le mécanisme inverse de down-conversion. En ce qui concerne la transition $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (déclin rapide), le mécanisme de relaxation croisée est moins bien vérifié.

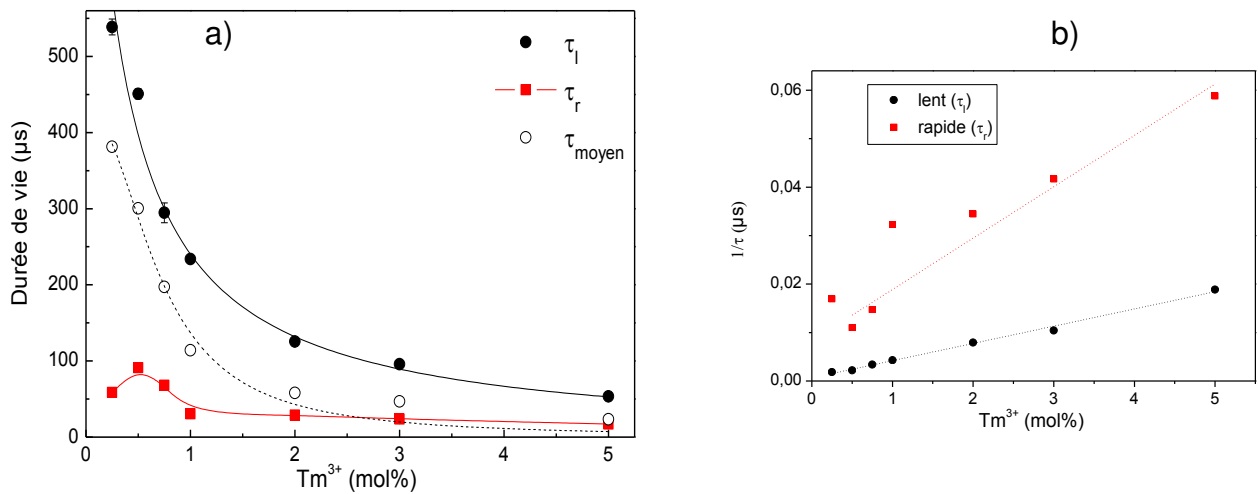


Figure 26: a) Durées de vie longue et courte et durée de vie moyenne et en fonction de la concentration Tm^{3+} pour les verres ZLAG- xTm^{3+} à 650 nm. b) Variation de $1/\tau_{moyen}$ avec la concentration pour la mise en évidence du mécanisme de la relaxation croisée.

II.1.2.2 Courbes de déclin de l'émission à 794 nm

De la même manière, nous avons étudié le déclin de luminescence à 794 nm. La **Figure 27** montre les courbes de déclin obtenues. Elles sont ajustées à l'aide d'une simple exponentielle pour le verre ZLAG dopé 0,25 mol% Tm^{3+} et d'une double exponentielle pour tous les autres dopages. Des exemples d'ajustement sont donnés dans la **Figure 28**. Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau 10**.

Tableau 10: Résultat de l'ajustement des courbes de déclin par une double exponentielle pour l'émission à 794 nm des verres ZLAG xTm^{3+} .

$x Tm^{3+}$ (mol%)	A_l	τ_l (μs)	A_r	τ_r (μs)	τ_{moy} (μs)
0,25	0,9	1362 ± 5	-	-	1362 ± 8
0,5	0,7	1253 ± 40	0,3	571 ± 64	1058 ± 130
0,75	0,6	995 ± 17	0,3	324 ± 19	766 ± 26
1	0,6	804 ± 5	0,4	262 ± 5	593 ± 13
2	0,4	252 ± 4	0,7	86 ± 2	142 ± 7
3	0,5	123 ± 6	0,4	41 ± 3	79 ± 10
5	0,06	91 ± 8	1,1	34 ± 1	37 ± 3

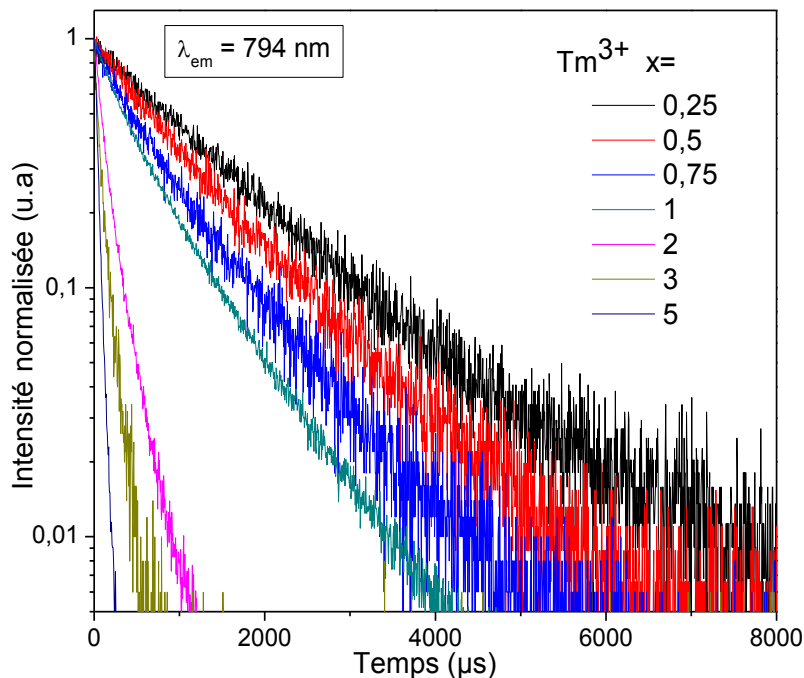


Figure 27: Courbes de déclin (échelle logarithmique) de Tm^{3+} pour l'émission à 794 nm dans les verres ZLAG- xTm^{3+} après excitation à 467 nm.

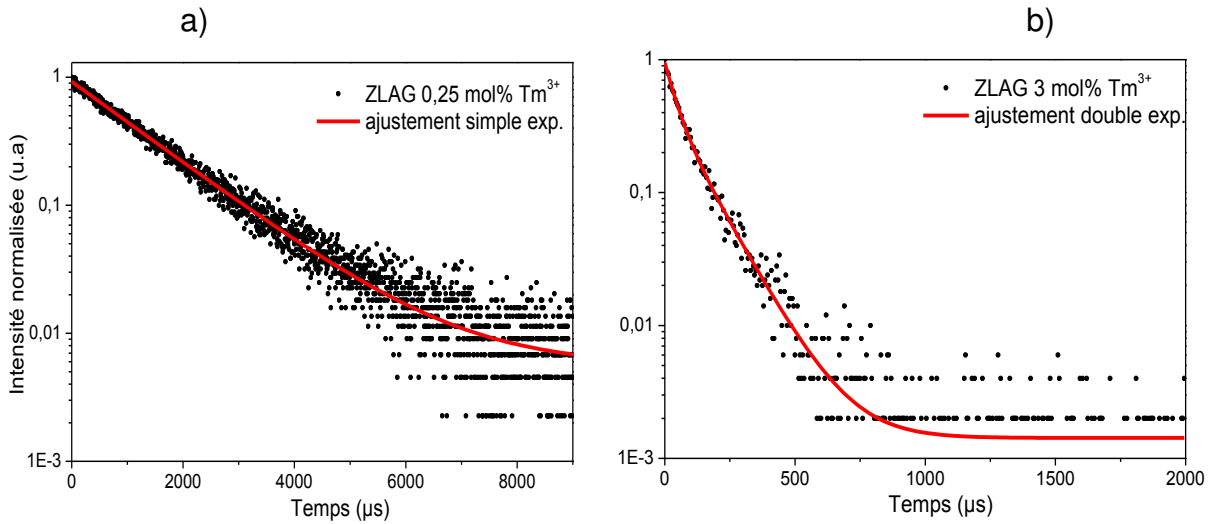
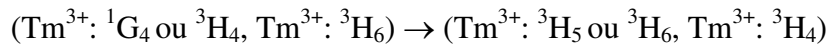


Figure 28: Exemples d'ajustement des courbes de déclin de la Figure 27 avec **a)** une simple exponentielle et **b)** double exponentielle.

D'après les valeurs de durée de vie radiative (τ_R) [29, 30], on peut attribuer les deux durées de vie observées aux niveaux 3H_4 (temps long, $\tau_R = 1390 \mu s$ dans le verre ZBLA et $\tau_R = 1360 \mu s$ dans le verre ZBLAN) et 1G_4 (temps court, $\tau_R = 820 \mu s$ dans les verres ZBLA et $\tau_R = 730 \mu s$ dans le verre ZBLAN). On ne peut pas exclure la participation du niveau 3F_3 dont la durée de vie radiative est de $650 \mu s$ dans les verres ZBLA et $750 \mu s$ dans les verres ZBLAN.

Comme pour l'émission à 650 nm , on obtient une variation linéaire de l'inverse de la durée de vie moyenne en fonction de la concentration en Tm^{3+} (**Figure 29b**) ; on a donc un processus de relaxation croisée entre deux ions Tm^{3+} pour les deux transitions $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ (déclin rapide) et $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ (déclin lent). Les mécanismes correspondants sont :



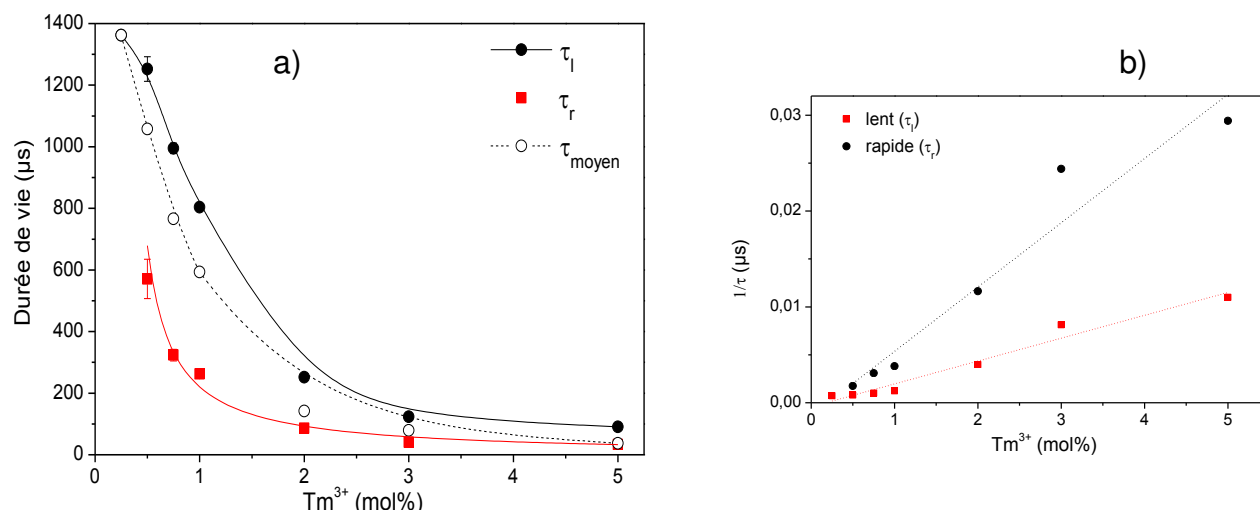


Figure 29: **a)** Durées de vie longue (3H_4) et courte (1G_4) et durée de vie moyenne en fonction de la concentration Tm^{3+} pour les verres ZLAG- xTm^{3+} à 794 nm. **b)** Variation de $1/\tau_{moyen}$ avec la concentration pour la mise en évidence du mécanisme de la relaxation croisée.

II.2 Conversion de fréquence dans les matrices co-dopées Tm^{3+} - Yb^{3+}

II.2.1 Etude des verres ZLAG

II.2.1.1 Luminescence de Tm^{3+}

La **Figure 30** présente les spectres d'émissions de Tm^{3+} dans le visible et proche infra-rouge pour les verres ZLAG co-dopés $0,75Tm^{3+}$ - xYb^{3+} (x allant de 0 à 10 mol %) sous excitation à 467 nm. Comme dans les verres mono-dopés Tm^{3+} , les bandes d'émission à 650 nm et 794 nm sont clairement observées. Les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité de la bande à 794 nm. La forme des spectres est la même à l'exception du fort dopage en Yb^{3+} (10 mol%) où le verre est partiellement cristallisé (il correspond à une vitrocéramique, voir **chapitre II-§ II.3.4**). On peut conclure que l'ajout de l' Yb^{3+} ne modifie pas les sites occupés par les ions Tm^{3+} dans la matrice vitreuse ZLAG. Concernant le verre qui est partiellement cristallisé, la symétrie des sites occupés par les ions de terre rare est différente dans la phase vitreuse (au plus C_{2v} , d'après l'étude par FLN du **chapitre III-§ V.5.1**) et dans la phase cristallisée (C_{4v} pour la phase cubique $Yb_{0,5}Zr_{0,5}Yb_{3,5}$).

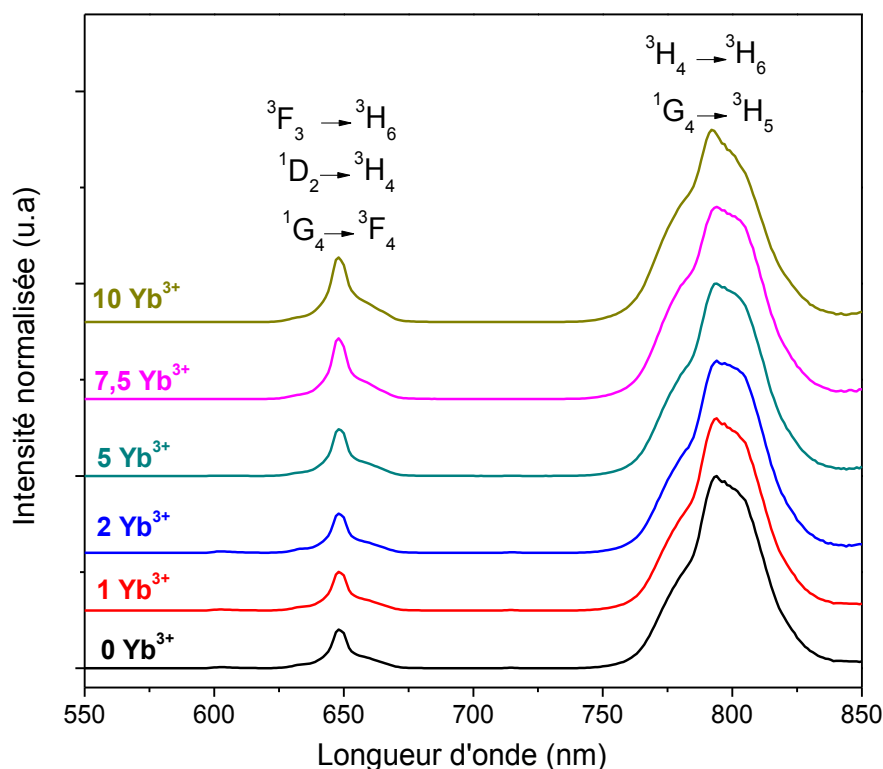


Figure 30: Spectres de luminescence visible et proche-IR de Tm^{3+} sous excitation à 467 nm pour les verres ZLAG co-dopés $0,75Tm^{3+}$ - xYb^{3+} . Les spectres sont normalisés sur la bande à 794 nm.

Afin de voir l'influence du co-dopage en Yb^{3+} sur les probabilités des deux transitions à partir du niveau 1G_4 , nous avons tracé sur la **Figure 31** le rapport d'intensité des émissions rouge et proche infra-rouge.

On constate que le rapport varie peu jusqu'à 3 mol% Yb^{3+} , puis augmente rapidement. Ceci est dû au transfert d'énergie de Tm^{3+} vers Yb^{3+} , comme nous le verrons plus loin. La position anormale du point correspondant au verre partiellement cristallisé peut être liée à une ségrégation de Yb^{3+} dans la phase cristallisée ($Yb_{0,5}Zr_{0,5}F_{3,5}$).

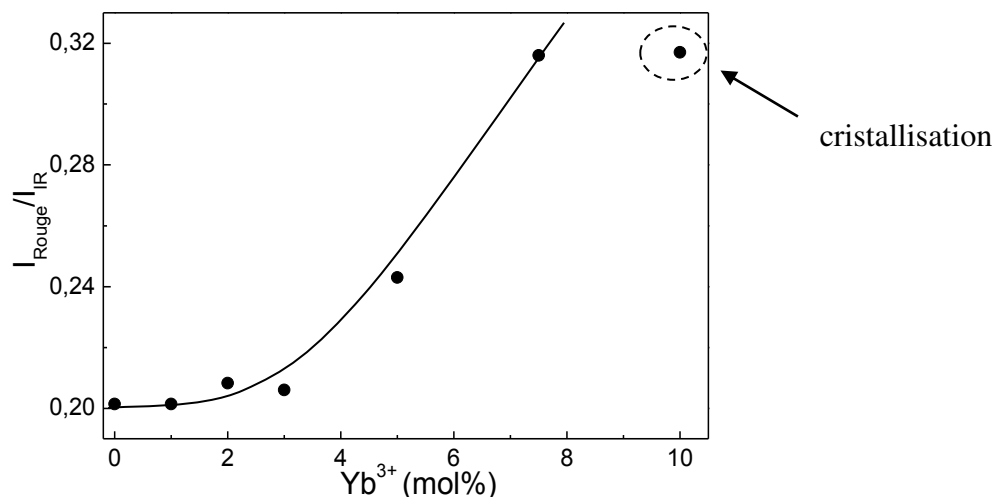


Figure 31: Rapport d'intensité des émissions rouge sur IR dans les verres ZLAG co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+} - x\text{Yb}^{3+}$.

II.2.1.1.1 Courbes de déclin de l'émission à 650 nm

Les déclins de luminescence à 650 nm après excitation à 467 nm ont été enregistrés. La **Figure 32** montre les courbes pour les verres ZLAG co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+} - x\text{Yb}^{3+}$ ($x = 0 ; 1 ; 2 ; 3 ; 5$ mol %) et ZLAG-10B co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+} - x\text{Yb}^{3+}$ ($x = 7,5$ et 10 mol %). Les résultats de l'ajustement de ces courbes avec une double exponentielle sont rassemblés dans le **Tableau 11**.

Tableau 11: Résultat de l'ajustement des courbes de déclin de la Figure 32 par une double exponentielle pour l'émission à 650 nm des verres ZLAG- $0,75\text{Tm}^{3+} - x\text{Yb}^{3+}$.

%Yb ³⁺	A _l	τ _l (μs)	A _r	τ _r (μs)	τ _{moyen} (μs)
0	0,6	295 ± 13	0,4	68 ± 2	197 ± 9
1	0,6	328 ± 14	0,4	65 ± 2	214 ± 11
2	0,5	267 ± 8	0,4	56 ± 2	174 ± 7
3	0,5	291 ± 10	0,4	62 ± 2	187 ± 9
5	0,5	293 ± 13	0,5	68 ± 2	172 ± 10
7,5*	0,5	301 ± 13	0,5	64 ± 2	177 ± 10
10*	0,5	342 ± 13	0,4	54 ± 2	211 ± 9

ZLAG-10B*

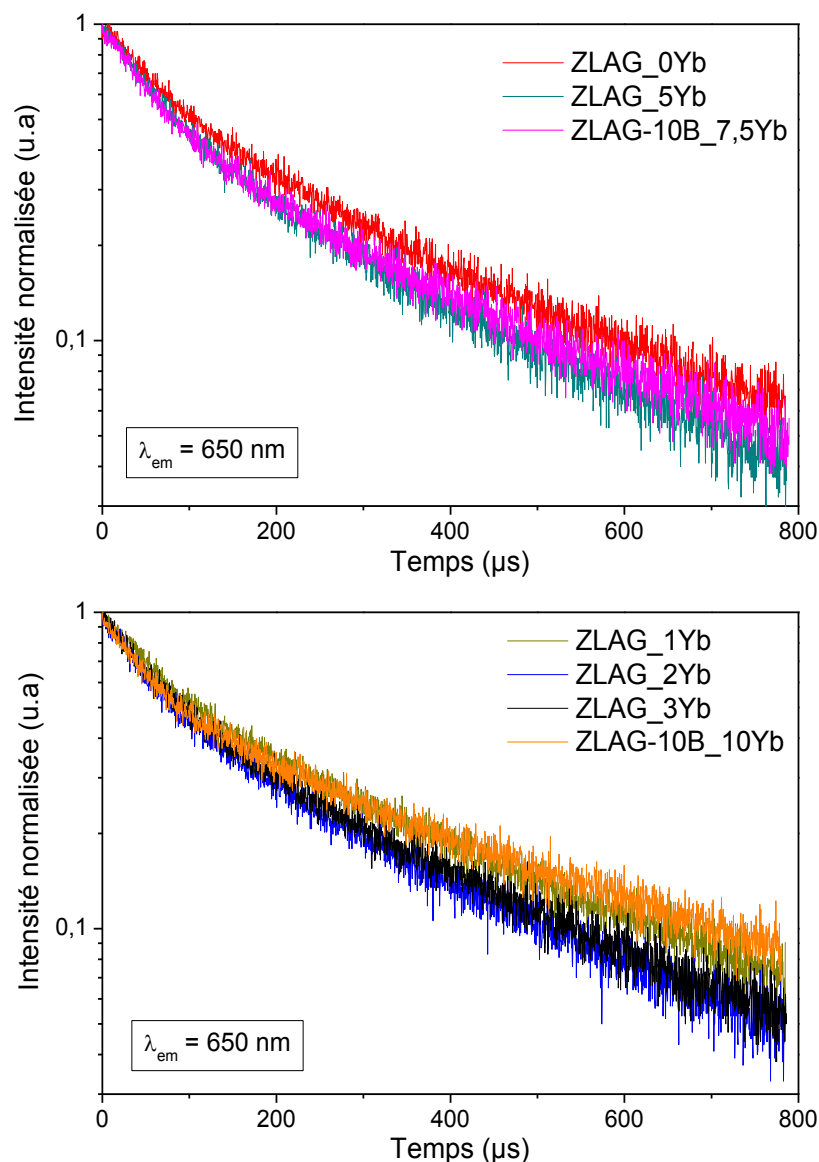


Figure 32: Courbes de déclin (échelle logarithmique) de Tm^{3+} pour l'émission à 650 nm dans les verres ZLAG et ZLAG-10B co-dopés $0,75Tm^{3+}-xYb^{3+}$ après excitation à 467 nm.

On voit sur la **Figure 33** que les durées de vie varient peu en fonction de la concentration en Yb^{3+} . La concentration en Tm^{3+} étant fixe, ce résultat est logique si l'on considère qu'il n'y a pas de transfert d'énergie vers Yb^{3+} . On note cependant que la durée de vie τ_1 du verre à 1 mol % en Yb^{3+} est légèrement supérieure à celle du verre sans Yb^{3+} .

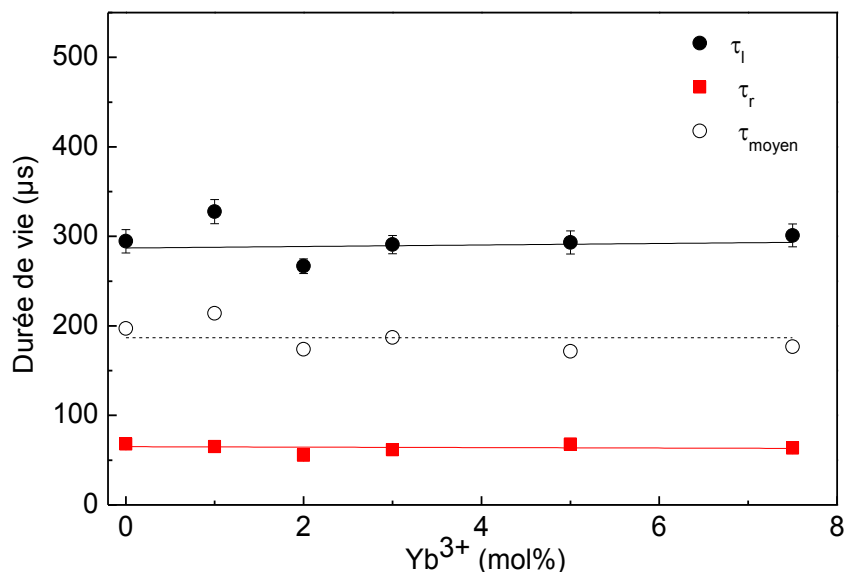


Figure 33: Durées de vie longue et courte et durée de vie moyenne en fonction de la concentration Yb^{3+} pour les verres ZLAG et ZLAG-10B co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ à 650 nm.

II.2.1.1.2 Courbes de déclin de l'émission à 794 nm

Sur la **Figure 34**, sont présentées les courbes de déclin de luminescence des verres ZLAG et ZLAG-10B co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ pour l'émission à 794 nm après excitation à 467 nm. Les résultats de l'ajustement de ces courbes avec une double exponentielle sont rassemblés dans le **Tableau 12**.

Tableau 12: Résultat de l'ajustement des courbes de déclin de la Figure 34 par une double exponentielle pour l'émission à 794 nm des verres ZLAG-0,75 $\text{Tm}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$.

% Yb^{3+}	A_l	τ_l (μs)	A_r	τ_r (μs)	τ_{moyen} (μs)
0	0,6	995 ± 17	0,3	324 ± 19	766 ± 22
1	0,6	1095 ± 22	0,3	404 ± 26	860 ± 65
2	0,6	907 ± 15	0,4	286 ± 13	664 ± 36
5	0,6	708 ± 9	0,4	168 ± 6	502 ± 17
7,5*	0,5	741 ± 12	0,5	201 ± 6	477 ± 21
10*	0,4	999 ± 13	0,5	237 ± 5	584 ± 20

ZLAG-10B*

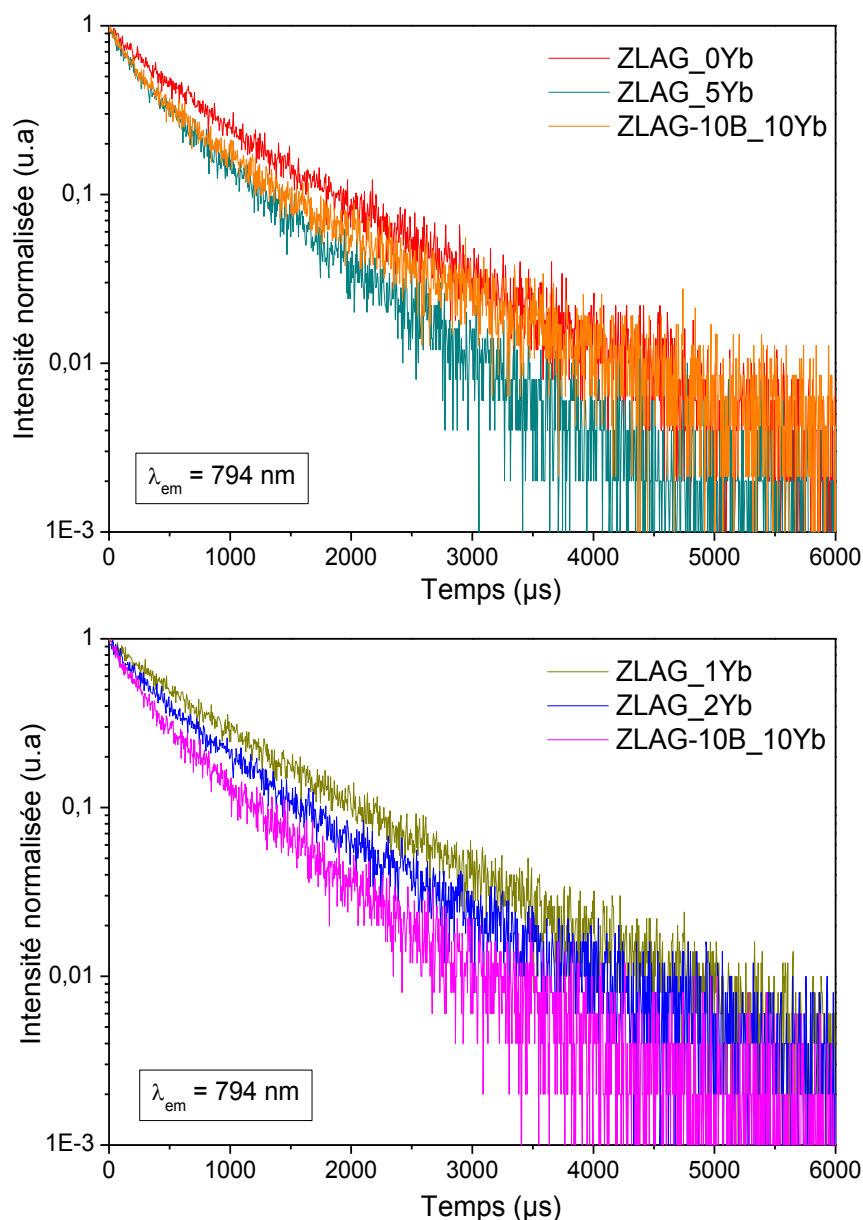


Figure 34: Courbes de déclin (échelle logarithmique) de Tm^{3+} pour l'émission à 794 nm dans les verres ZLAG et ZLAG-10B $0,75Tm^{3+}-xYb^{3+}$ après excitation à 467 nm.

La **Figure 35** fait apparaître une diminution de la durée de vie lorsque la concentration en Yb^{3+} augmente, ce qui est le signe d'un transfert d'énergie de Tm^{3+} vers Yb^{3+} . Comme pour l'émission à 650 nm, la durée de vie τ_1 du verre dopé à 1 mol% en Yb^{3+} est légèrement supérieure à celle du verre sans Yb^{3+} . Dans les verres mono-dopés Tm^{3+} , nous avons mis en évidence un processus de relaxation croisée, qui va entrer en compétition avec le processus de transfert d'énergie dans les verres co-dopés. Le fait que la durée de vie augmente quand on passe de 0 à 1 mol% Yb^{3+} indique que le processus de transfert d'énergie prend le pas sur le processus de relaxation croisée. D'ailleurs, si on rajoute sur le graphe le point correspondant à la durée de

vie mesurée dans le verre mono-dopé à 0,25 mol% Tm^{3+} (pour lequel la probabilité de relaxation croisée est faible), on trouve une évolution cohérente de la durée de vie pour les verres co-dopés.

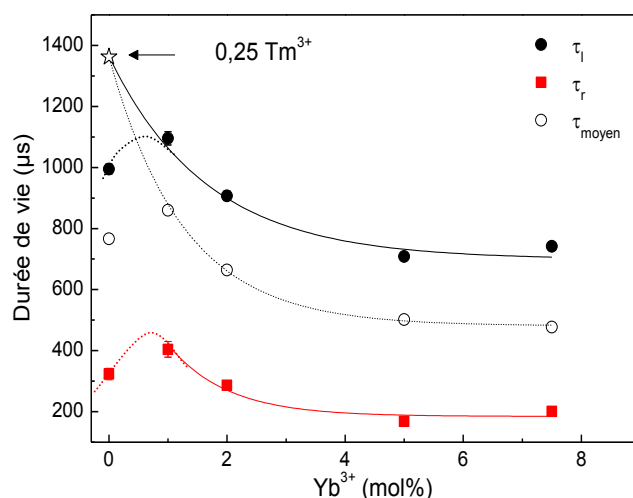


Figure 35: Durées de vie longue et courte et durée de vie moyenne en fonction de la concentration en Yb^{3+} dans les verres ZLAG et ZLAG-10B co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ pour l'émission à 794 nm. Le point correspondant à la durée de vie du verre mono-dopé à 0,25 mol% a été ajouté pour obtenir les courbes en traits noirs (plein et tiret).

Concernant le verre dopé à 10 mol% Yb^{3+} qui est opalescent car partiellement cristallisé, les durées de vie sont plus élevées que celles attendues, du fait de la ségrégation de l'ytterbium dans la phase cristallisée ($\text{Yb}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{F}_{3,5}$). Dans ce cas, nous avons peut-être mesuré la réponse de la phase vitreuse résiduelle qui est moins dopée en Yb^{3+} .

II.2.1.2 Luminescence de Yb^{3+}

Les spectres de luminescence ont été enregistrés dans le proche infra-rouge de 900 à 1100 nm sous excitation à 467 nm (**Figure 36**). La forme des spectres est la signature de l'émission $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ de Yb^{3+} avec une bande centrée à 978 nm et un épaulement à 1000 nm.

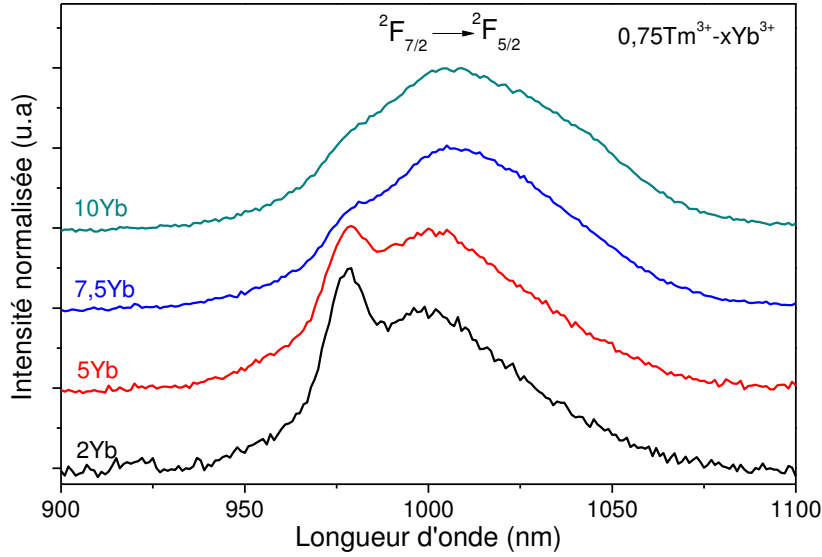


Figure 36: Spectres de luminescence dans le proche-IR de Yb^{3+} dans les verres ZLAG $0,75\text{Tm}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ sous excitation à 467 nm. Les spectres sont normalisés par rapport à l'épaule à 1000 nm.

II.2.1.3 Estimation de l'efficacité de transfert

L'efficacité de transfert d'énergie (ETE, Energy Transfer Efficiency) de Tm^{3+} vers Yb^{3+} se calcule avec l'équation suivante [29]:

$$ETE = 1 - \frac{\tau_{x\%Yb}}{\tau_{0\%Yb}} \quad (\text{Equation II.1})$$

avec $\tau_{0\%Yb}$ et $\tau_{x\%Yb}$ les durées de vie du niveau excité de l'ion considéré (Tm^{3+}) sans et avec ytterbium (x représente la concentration en Yb^{3+}).

Les émissions à 650 et 794 nm sont utilisées pour le calcul d'ETE dans les verres ZLAG co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$. Nous avons mis en évidence un processus de relaxation croisée entre deux ions Tm^{3+} , qui semble disparaître lorsque l'on ajoute Yb^{3+} . Le problème se pose donc quant à la valeur à considérer pour $\tau_{0\%Yb}$. La durée de vie moyenne obtenue pour le verre mono-dopé à 0,75 mol% Tm^{3+} est inférieure à la durée de vie du verre co-dopé $0,75\text{Tm}^{3+}-1\text{Yb}^{3+}$ pour les émissions à 650 et 794 nm (**Tableaux 11 et 12**); ceci n'est pas logique et donnerait une efficacité de transfert inférieure à zéro. Nous avons donc choisi de prendre la valeur de $\tau_{0\%Yb}$ obtenue pour le verre mono-dopé à 0,25 mol% Tm^{3+} , considérant que la relaxation croisée y est faible. Ce choix semble cohérent au vu de l'évolution des durées de vie en fonction de la concentration en Yb^{3+} de la **Figure 35**.

Le **Tableau 13** donne les valeurs de l'efficacité de transfert. Les valeurs obtenues à partir des émissions à 650 et 794 nm sont un peu différentes. La mesure à 794 nm est plus fiable, l'intensité de luminescence étant plus élevée. La valeur maximale atteint 65 % en se basant sur l'émission à 794 nm pour un co-dopage $0,75\text{Tm}^{3+}$ - $7,5\text{Yb}^{3+}$ (en mol%).

Tableau 13: Estimation de l'efficacité de transfert d'énergie $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ pour les verres ZLAG co-dopés Tm^{3+} - Yb^{3+} obtenus à 650 nm et 794 nm.

Yb^{3+} (mol %)	ETE (%) @ 794 nm		ETE (%) @ 650 nm	
	$\tau_{0\% \text{Yb}}$ pour $0,75\text{Tm}^{3+}$	$\tau_{0\% \text{Yb}}$ pour $0,25\text{Tm}^{3+}$	$\tau_{0\% \text{Yb}}$ pour $0,75\text{Tm}^{3+}$	$\tau_{0\% \text{Yb}}$ pour $0,25\text{Tm}^{3+}$
0*	0	0	0	0
1	< 0	36,9	< 0	43,8
2	13,3	51,2	11,7	54,3
3	-	-	5,1	50,9
5	34,5	63,1	12,7	54,9
7,5	37,7	65	10,1	53,5

II.2.2 Etude des vitrocéramiques ZLAG

II.2.2.1 Luminescence de Tm^{3+}

Les spectres de luminescence des vitrocéramiques ZLAG co-dopées $0,75\text{Tm}^{3+}$ - $x\text{Yb}^{3+}$ (avec $x = 1 ; 2 ; 3$ et 5 mol%) sous excitation à 467 nm sont présentés dans la **Figure 37**. La préparation de la vitrocéramique sans Yb^{3+} n'a pas été possible pendant ma thèse. On rappelle que ces vitrocéramiques cristallisent toutes dans la phase X et à partir de 3 mol% en Yb^{3+} , il apparaît une petite quantité de la phase $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ qui influe sur la transparence du matériau. De ce fait, on observe une modification de la forme des bandes d'émission à 650 nm et 794 nm à partir de 3 mol% en Yb^{3+} , ce qui peut indiquer que l'ion Tm^{3+} n'occupe pas les mêmes sites suivant le dopage, du fait du changement de phase. On notera que les spectres des verres et des vitrocéramiques cristallisant dans la phase X sont identiques.

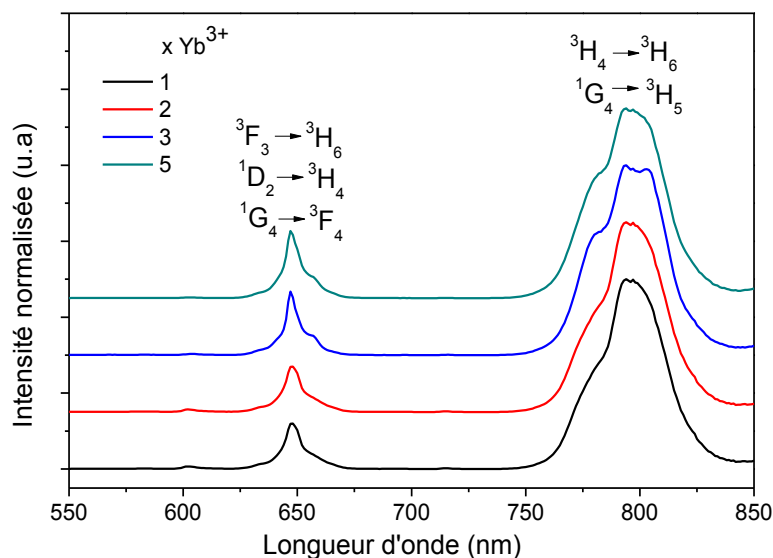


Figure 37: Spectre de luminescence dans le proche-IR pour les vitrocéramiques ZLAG co-dopées $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-}x\text{Yb}^{3+}$ sous excitation à 467 nm.

II.2.2.1.1 Courbes de déclin de l'émission à 650 nm

La **Figure 38** présente les courbes de déclin des vitrocéramiques ZLAG co-dopées $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-}x\text{Yb}^{3+}$ collectées à 650 nm après excitation à 467 nm.

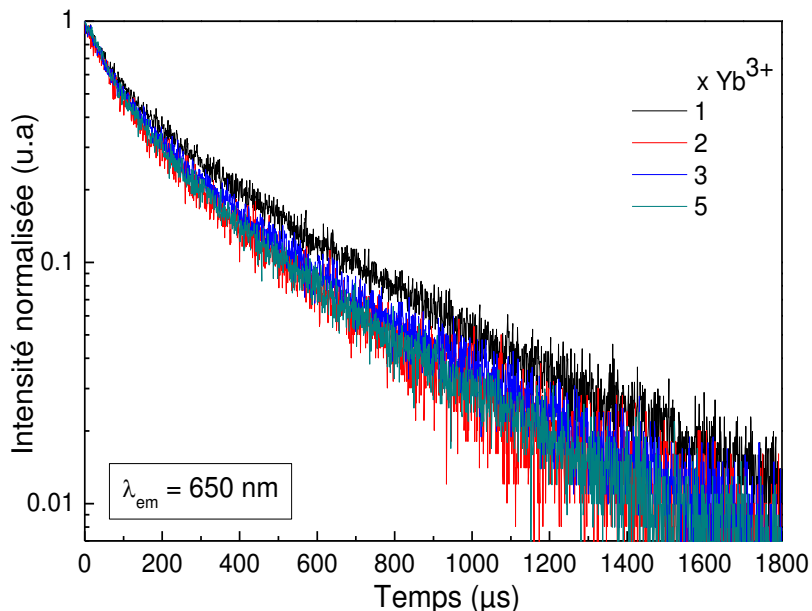


Figure 38: Courbes de déclin (échelle logarithmique) de Tm^{3+} pour l'émission à 650 nm dans les vitrocéramiques ZLAG co-dopées $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-}x\text{Yb}^{3+}$ sous excitation à 467 nm.

Les résultats de l'ajustement de ces courbes avec une double exponentielle sont rassemblés dans le **Tableau 14**.

Tableau 14: Résultats de l'ajustement des courbes de déclin de la Figure 38 par une double exponentielle pour l'émission à 650 nm des vitrocéramiques $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$.

%Yb ³⁺	A _l	τ_l (μs)	A _r	τ_r (μs)	τ_{moyen} (μs)
1	0,5	425 ± 3	0,5	86 ± 2	257 ± 5
2	0,6	374 ± 5	0,4	87 ± 2	205 ± 7
3	0,5	365 ± 3	0,5	80 ± 2	217 ± 5
5	0,6	363 ± 4	0,4	83 ± 0,1	197 ± 5

La durée de vie longue diminue visiblement avec la concentration en Yb³⁺ : cette variation n'était pas aussi marquée dans le verre (**Figure 39**). On peut alors considérer qu'un processus de transfert d'énergie se produit dans le verre et la vitrocéramique. Les formes des courbes donnant l'évolution des durées de vie du verre (en considérant la durée de vie à 0,25 mol% de Tm³⁺ pour le verre sans Yb³⁺) et de la vitrocéramique sont semblables mais on voit que la durée de vie est toujours plus longue dans la vitrocéramique. Ce résultat peut indiquer un transfert Tm³⁺ → Yb³⁺ moins efficace.

Afin de compléter l'étude, des vitrocéramiques mono-dopées Tm³⁺ (à 0,25 et 0,75 mol% en Tm³⁺) devront être préparées.

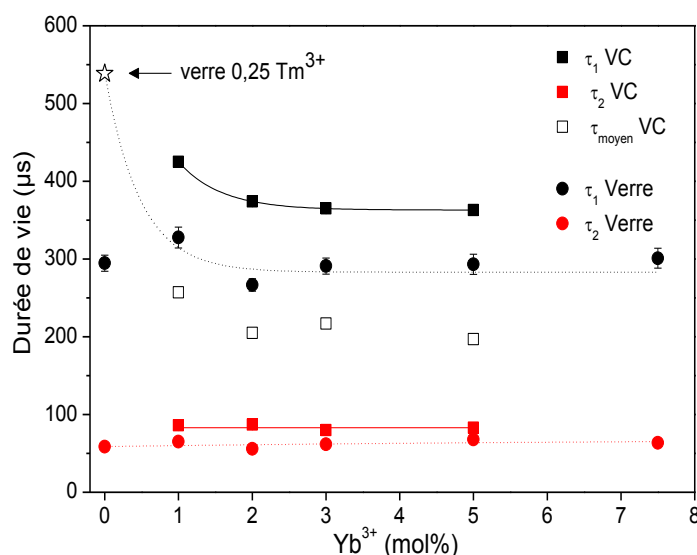


Figure 39: Comparaison des durées de vie en fonction de la concentration en Yb³⁺ dans les verres et les vitrocéramiques ZLAG: 0,75Tm³⁺-xYb³⁺ à 650 nm.

II.2.2.1.2 Courbes de déclin de l'émission à 794 nm

La **Figure 40** présente les courbes de déclin des vitrocéramiques ZLAG co-dopées $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ collectées à 794 nm après excitation à 467 nm. Les résultats de l'ajustement de ces courbes avec une double exponentielle sont rassemblés dans le **Tableau 15**.

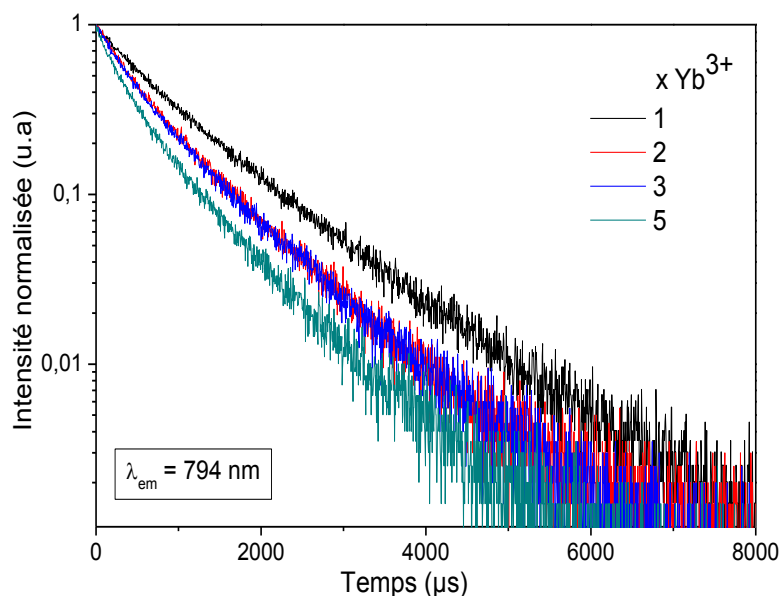


Figure 40: Courbes de déclin (échelle logarithmique) de Tm^{3+} pour l'émission à 794 nm dans les vitrocéramiques ZLAG co-dopées $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ sous excitation à 467 nm.

Tableau 15: Résultat de l'ajustement des courbes de déclin de la Figure 40 par une double exponentielle pour l'émission à 794 nm des vitrocéramiques ZLAG $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$.

x Yb ³⁺ (mol%)	A _l	τ _l (μs)	A _r	τ _r (μs)	τ _{moy} (μs)
1	0,3	1187 ± 18	0,7	464 ± 19	949 ± 52
2	0,4	945 ± 12	0,6	343 ± 8	684 ± 29
3	0,5	981 ± 11	0,5	354 ± 7	675 ± 26
5	0,5	802 ± 8	0,5	255 ± 5	527 ± 16

Les durées de vie diminuent avec la concentration en Yb^{3+} , comme pour le verre. De la même manière que pour l'émission à 650 nm, la durée de vie est toujours plus longue dans la vitrocéramique que dans le verre (**Figure 41**). Ceci confirme que le processus de transfert d'énergie de Tm^{3+} vers Yb^{3+} est moins efficace dans la vitrocéramique.

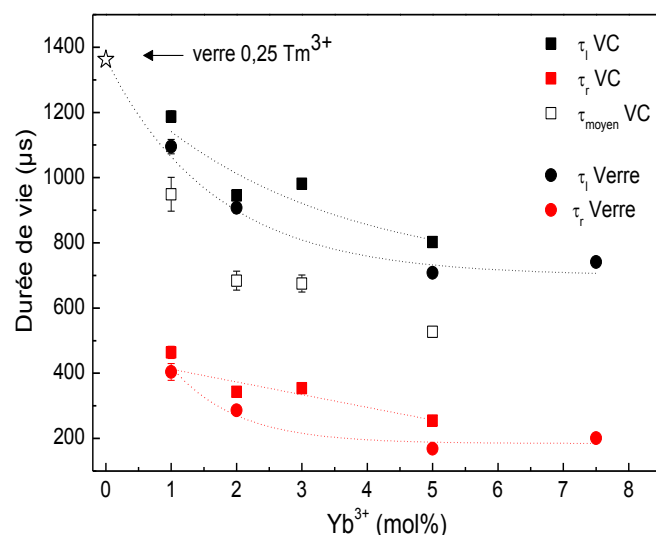


Figure 41: Comparaison des durées de vie en fonction de la concentration en Yb^{3+} dans les verres et les vitrocéramiques ZLAG: $0,75\text{Tm}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ à 794 nm.

II.2.2.2 Luminescence de Yb^{3+}

Afin de mettre en évidence le transfert de Tm^{3+} vers Yb^{3+} , nous avons enregistré la luminescence dans le proche infra-rouge des vitrocéramiques ZLAG co-dopées $0,75\text{Tm}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$. La **Figure 42** rassemble les spectres obtenus. On voit que leur allure est fortement modifiée en fonction de la concentration en Yb^{3+} . Comme on l'a constaté sur les verres, l'intensité relative de la bande à 978 nm diminue par rapport à l'intensité de l'épaule à 1000 nm. L'épaule se décale vers les grandes longueurs d'onde quand la concentration de Yb^{3+} augmente.

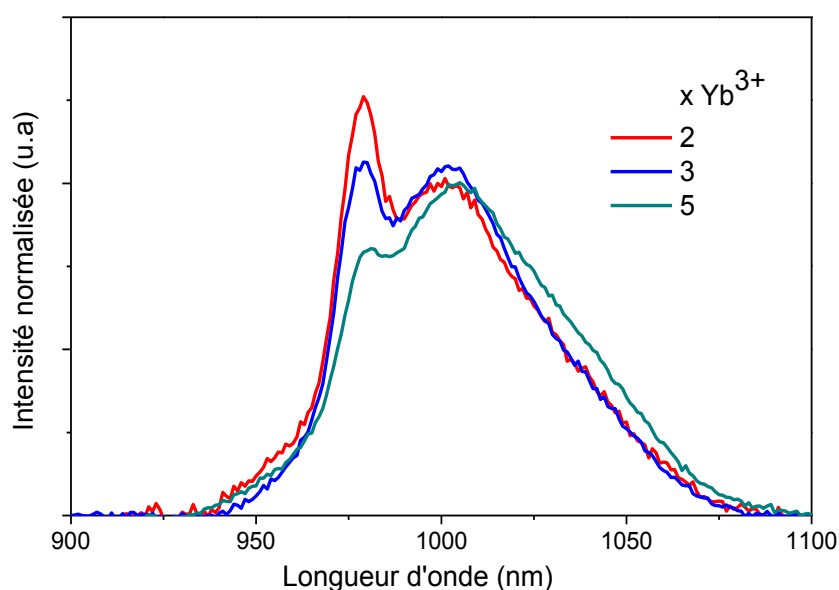


Figure 42: Spectres de luminescence proche-IR normalisés des vitrocéramiques ZLAG co-dopées $0,75\text{Tm}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ sous excitation à 467 nm.

II.2.3 Etude des verres ZBLA

 II.2.3.1 Luminescence de Tm^{3+}

La **Figure 43a** présente les spectres d'émission de Tm^{3+} dans le visible et proche infra-rouge pour les verres ZBLA co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ (x allant de 0 à 15 mol %) sous excitation à 467 nm. L'attribution des bandes d'émission est identique à celle des verres ZLAG. La forme de la bande à 794 nm change pour les verres fortement dopés en Yb^{3+} (10 et 15 mol%), du fait d'un début de cristallisation. La **Figure 43b** compare les spectres des deux matrices vitreuses ZBLA et ZLAG dopées $0,75\text{Tm}^{3+}$. On voit une différence sur la bande à 794 nm ; elle est un peu moins large pour le verre ZLAG et les intensités des composantes Stark sont modifiées.

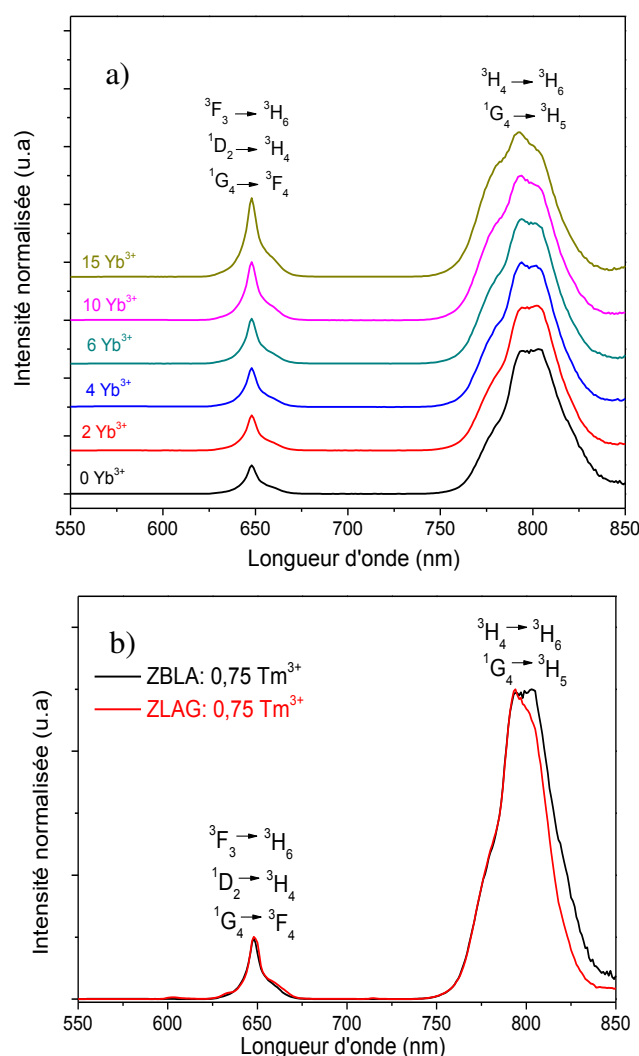


Figure 43: Spectres de luminescence visible et proche-IR de Tm^{3+} sous excitation à 467 nm **a)** dans les verres ZBLA co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ **b)** Comparaison des spectres des verres ZBLA et ZLAG. Les spectres sont normalisés sur la bande à 794 nm.

Comme dans le cas des verres ZLAG, nous avons tracé sur la **Figure 44** le rapport d'intensité des émissions rouge et infra-rouge ; le rapport augmente de manière quasi-linéaire avec la concentration en Yb^{3+} . Ceci est lié à un transfert $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ plus efficace pour l'émission infra-rouge.

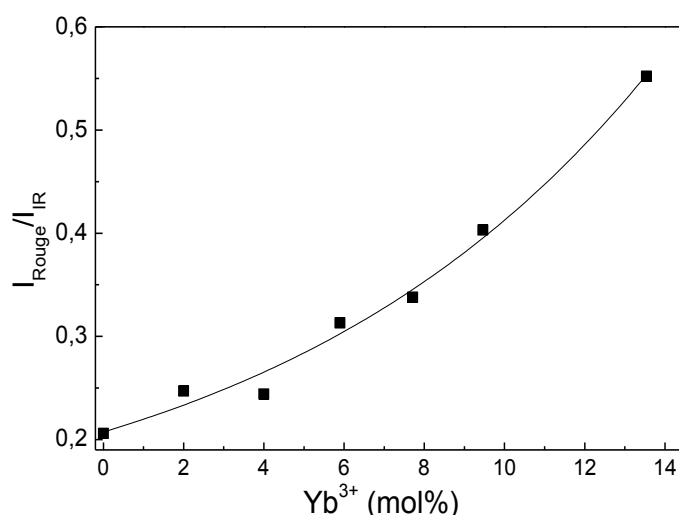


Figure 44: Rapport d'intensité des émissions rouge et IR pour les verres ZBLA co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$.

II.2.3.1.1 Courbes de déclin de l'émission à 650 nm

Les déclins de luminescence de l'émission à 650 nm de Tm^{3+} des verres ZBLA co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ (x allant de 0 à 15 mol %) sont présentés dans la **Figure 45**.

Les résultats de l'ajustement de ces courbes avec une double exponentielle sont rassemblés dans le **Tableau 16**. D'après les valeurs obtenues, on constate que la probabilité du processus de relaxation croisée varie faiblement en fonction du pourcentage de Yb^{3+} . Oomen [31] dans sa publication sur les verres ZBLA mono-dopés Tm^{3+} , a utilisé une simple exponentielle jusqu'à 0,2 mol % en Tm^{3+} avec une durée de vie de l'ordre de $510 \mu\text{s} \pm 50$. Cette valeur correspondrait à la durée de vie en l'absence de relaxation croisée. Si l'on prend en compte cette valeur, on aura des efficacités de transfert plus grandes. Il y aura peut-être à compléter l'étude en synthétisant un échantillon faiblement dopé.

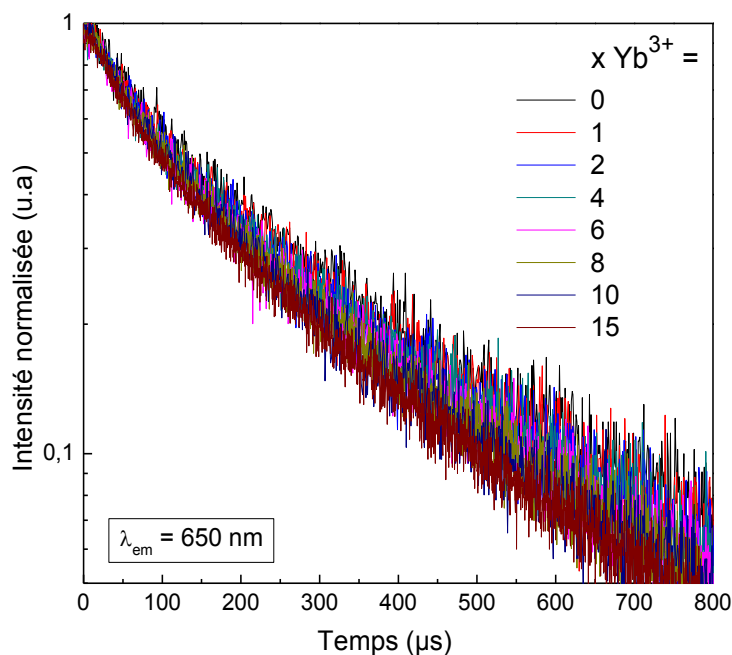


Figure 45: Courbes de déclin de Tm^{3+} (échelle logarithmique) pour l'émission à 650 nm dans les verres ZBLA co-dopés $0,75Tm^{3+}-xYb^{3+}$, après excitation à 467 nm.

Tableau 16: Résultats de l'ajustement des courbes de déclin de la Figure 45 par une double exponentielle pour l'émission à 650 nm des verres ZBLA- $0,75Tm^{3+}-xYb^{3+}$.

Yb^{3+} (mol%)	A_l	τ_l (µs)	A_r	τ_r (µs)	τ_{moyen} (µs)
0	0,5	383 ± 5	0,5	85 ± 3	243 ± 8
1	0,5	383 ± 5	0,5	86 ± 2	231 ± 8
2	0,5	379 ± 10	0,5	92 ± 3	232 ± 13
4	0,5	353 ± 4	0,5	73 ± 2	219 ± 6
6	0,5	351 ± 4	0,5	78 ± 2	212 ± 7
8	0,6	279 ± 12	0,4	67 ± 3	186 ± 15
10	0,5	344 ± 5	0,5	84 ± 2	201 ± 7
15	0,5	289 ± 14	0,5	73 ± 3	184 ± 15

Sur la **Figure 46**, on observe une faible diminution de la durée de vie longue, alors que la durée de vie rapide reste la même. Cette diminution est la signature d'une compétition entre la relaxation croisée et le transfert d'énergie entre d'une part deux ions Tm^{3+} et d'autre part un ion Tm^{3+} et un ion Yb^{3+} .

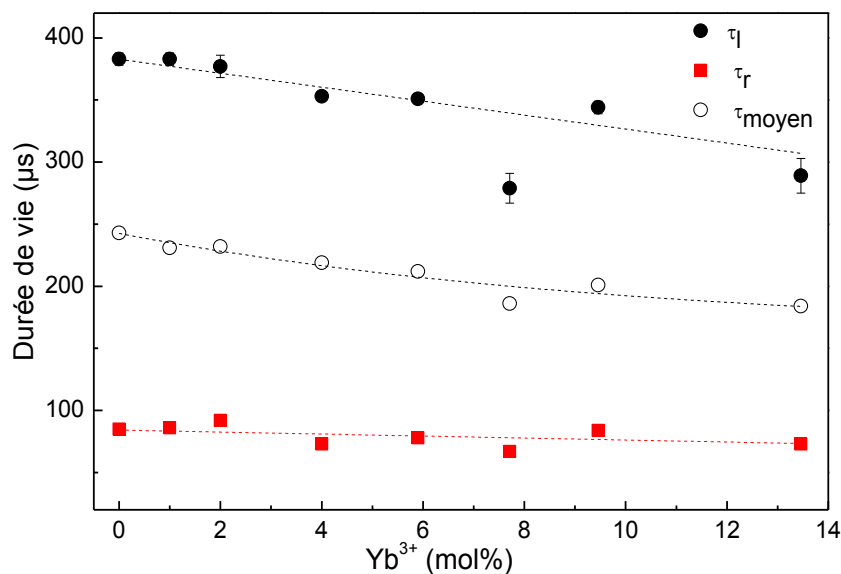


Figure 46: Durées de vie longue et courte et durée de vie moyenne en fonction de la concentration en Yb^{3+} pour les verres ZBLA co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ à 650 nm.

II.2.3.1.2 Courbes de déclin de l'émission à 794 nm

La **Figure 47** rassemble les courbes de déclin de luminescence de l'émission à 794 nm de Tm^{3+} pour les verres ZBLA co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$. Les résultats de l'ajustement de ces courbes avec une double exponentielle sont rassemblés dans le **Tableau 17**.

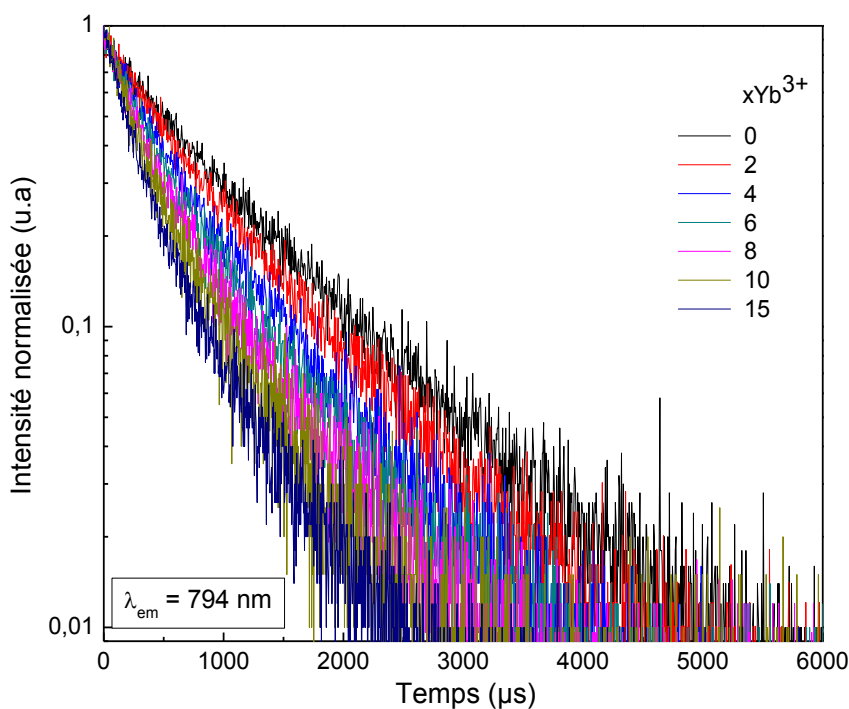
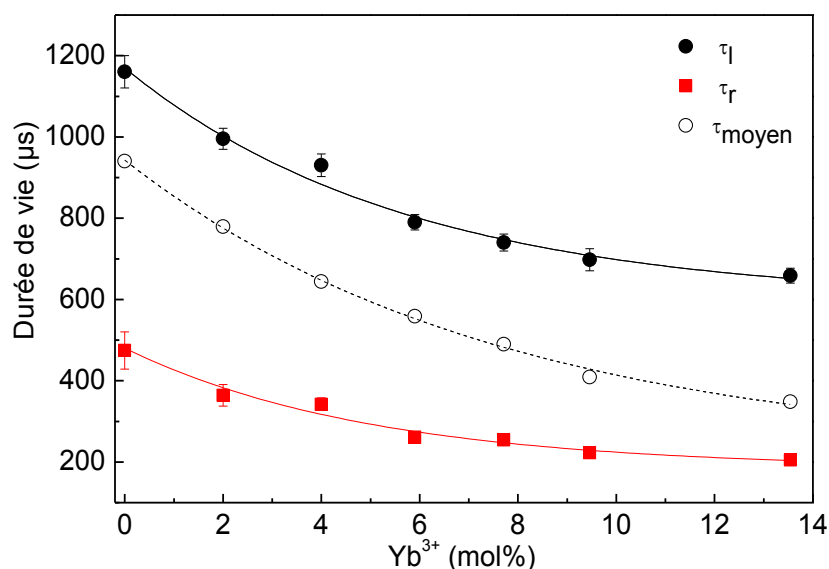


Figure 47: Courbes de déclin (échelle logarithmique) de Tm^{3+} pour l'émission à 794 nm dans les verres ZBLA co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$, après excitation à 467 nm.

Tableau 17: Résultats de l'ajustement des courbes de déclin de la Figure 47 par une double exponentielle pour l'émission à 794 nm des verres ZBLA-0,75Tm³⁺-xYb³⁺.

Yb ³⁺ (mol%)	A _l	τ_l (μs)	A _r	τ_r (μs)	τ_{moy} (μs)
0	0,6	1160 ± 40	0,3	474 ± 46	941 ± 114
2	0,6	995 ± 26	0,3	364 ± 26	779 ± 69
4	0,5	930 ± 28	0,5	342 ± 16	644 ± 58
6	0,5	790 ± 19	0,4	261 ± 12	559 ± 39
8	0,5	740 ± 21	0,5	254 ± 10	490 ± 40
10	0,4	698 ± 27	0,6	222 ± 9	409 ± 42
15	0,3	659 ± 18	0,7	205 ± 4	349 ± 22

Sur la **Figure 48**, on voit que, contrairement au verre ZLAG, la durée de vie diminue de manière continue avec l'ajout de Yb³⁺. Il semble qu'il n'y ait pas de variation de la probabilité de relaxation croisée entre le verre mono-dopé et les verres co-dopés.

**Figure 48:** Durées de vie lente et rapide et durée de vie moyenne en fonction de la concentration en Yb³⁺ pour les verres ZBLA co-dopés 0,75Tm³⁺-xYb³⁺ à 794 nm.

II.2.3.2 Luminescence de Yb³⁺

La luminescence de Yb³⁺ dans le proche infra-rouge a été observée pour tous les verres ZBLA co-dopés 0,75Tm³⁺-xYb³⁺, ce qui prouve que le transfert de Tm³⁺ vers Yb³⁺ a bien lieu. La **Figure 49** rassemble les spectres de luminescence obtenus. Comme observé précédemment, l'allure des spectres est fortement modifiée quand la concentration en Yb³⁺ augmente : l'intensité de la bande à 978 nm diminue par rapport à l'intensité de l'épaule à 1000 nm et

l'épaulement se décale vers les grandes longueurs d'onde quand la concentration en Yb^{3+} augmente.

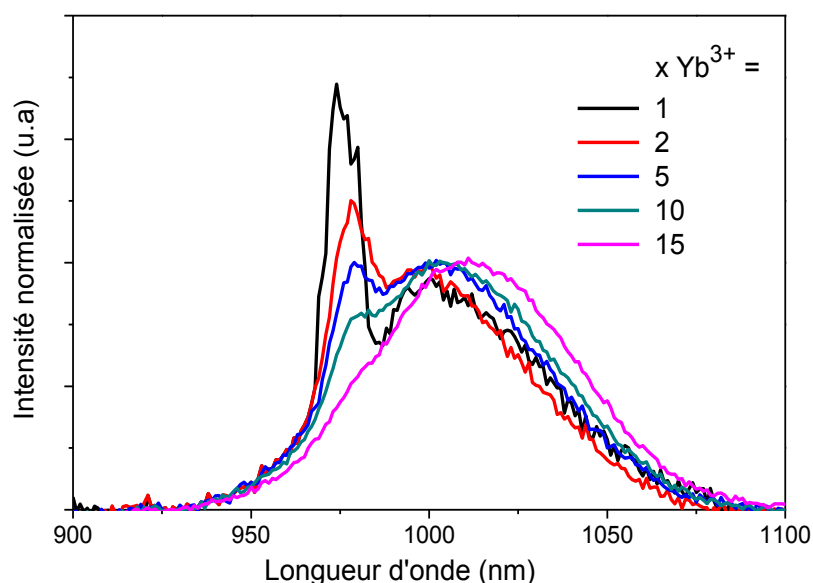


Figure 49: Spectres de luminescence dans le proche-IR de Yb^{3+} dans les verres ZBLA co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-}x\text{Yb}^{3+}$ sous excitation à 467 nm. Les spectres sont normalisés par rapport à l'épaulement.

II.2.3.3 Estimation de l'efficacité de transfert

L'efficacité du transfert $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ a été obtenue en suivant la même procédure que pour le verre ZLAG. Le **Tableau 18** rassemble les résultats (la durée de vie moyenne $\tau_{0\%\text{Yb}}$ est celle du verre mono-dopé à 0,75 mol% Tm^{3+} soit 243 μs). Des efficacités de transfert de l'ordre de 24 % à 650 nm et 63 % à 794 nm ont été obtenues pour un co-dopage à $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-}15\text{Yb}^{3+}$ (en mol%). À titre indicatif, on a calculé les efficacités de transfert en prenant la valeur de la durée de vie du verre ZBLA obtenue par Oomen à 650 nm ($\tau = 510 \mu\text{s}$ [31]) ce qui conduit à des efficacités de transfert plus élevées. Les valeurs d'ETE à 650 nm sont donc sous-estimées. Il faudra alors synthétiser des verres ZBLA mono-dopés à faible dopage afin d'obtenir la durée de vie sans relaxation croisée.

Tableau 18: Estimation de l'efficacité de transfert $Tm^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ pour les ZBLA co-dopés $0,75Tm^{3+}-xYb^{3+}$ à 650 nm et 794 nm.

x Yb ³⁺ (mol %)	ETE (%) @ 794 nm (%)	ETE(%) @ 650 nm (%)	
		$\tau_{0\%Yb}$ pour 0,75Tm ³⁺	$\tau_{0\%Yb}^*$ pour 0,2Tm ³⁺ [28]
0	0	0	0
1	17,2	4,9	54,7
2	-	4,5	54,5
4	31,6	9,9	57,1
6	40,6	12,8	58,4
8	47,9	23,5	63,5
10	56,5	17,3	60,6
15	62,9	24,3	63,9

* $\tau_{0\%Yb} = 510 \mu s$

II.3 Conclusion

Dans cette partie de l'étude du processus de down-conversion pour le couple $Tm^{3+}-Yb^{3+}$ et l'ion Tm^{3+} , nous avons enregistré en premier lieu les spectres d'absorption des verres ZLAG mono-dopés xTm^{3+} pour déterminer les bandes d'absorption de cet ion. Ensuite, nous avons enregistré sous excitation dans le bleu à 467 nm les spectres de luminescence dans le visible et l'infra-rouge ainsi que les courbes de déclin des émissions à 650 nm et 794 nm de Tm^{3+} en fonction de la concentration de Yb^{3+} . Nous avons estimé l'efficacité du transfert dans les verres ZLAG et ZBLA co-dopés $0,75Tm^{3+}-xYb^{3+}$. La limite semble être la même, de l'ordre de 65% mais on atteint des taux de transferts importants avec des concentrations plus faibles dans le verre ZLAG.

Outre l'émission à 980 nm, on a également l'émission à 794 nm qui peut être intéressante pour la conversion de fréquence parce qu'elle correspond à une longueur d'onde qui peut être absorbée par la cellule de Silicium.

III. Spectroscopie de l'ion Praséodyme (III)

Le but est de caractériser la luminescence de l'ion Pr^{3+} et les transferts d'énergie $Pr^{3+}-Yb^{3+}$ dans le verre ZBLA et de les comparer au verre et à la vitrocéramique ZLAG. La matrice ZLAG a été étudiée par B. Dieudonné durant sa thèse [21]. Un bref rappel des résultats obtenus est donné dans la suite.

III.1 Conversion de fréquence dans les matrices co-dopées Pr^{3+} - Yb^{3+}

La **Figure 50** montre le diagramme des niveaux d'énergie des ions Pr^{3+} et Yb^{3+} et explique les transferts d'énergie s'effectuant entre les dopants [32,33]. Le processus de down-conversion correspond ici à un phénomène de quantum-cutting. Deux mécanismes sont possibles:

- transfert coopératif (en une étape) : la transition $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ de l'ion Pr^{3+} est située à une énergie qui est approximativement deux fois l'énergie de la transition : $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ de l'ion Yb^{3+} . Après excitation du niveau $^3\text{P}_0$ de Pr^{3+} , les ions transfèrent leurs énergies vers deux ions Yb^{3+} : $\text{Pr}^{3+} : ^3\text{P}_0 \rightarrow \text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2} + ^2\text{F}_{7/2}$ puis la transition radiative de $\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ se produit en générant deux photons proche infra-rouge.
- transfert séquentiel résonant (en deux étapes) : l'ion Pr^{3+} absorbe un photon bleu et passe à l'état excité sur le niveau $^3\text{P}_2$; puis une transition non radiative s'effectue en l'amenant au niveau $^3\text{P}_0$. Le dépeuplement de ce niveau se fait en deux étapes : i) transfert d'énergie de l'ion Pr^{3+} vers l'ion Yb^{3+} : $\text{Pr}^{3+} (^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4)$; $\text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2})$ ii) $\text{Pr}^{3+} (^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4)$; $\text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2})$. Deux photons proche infra-rouge sont donc émis par l'ion Yb^{3+} après l'absorption par l'ion Pr^{3+} d'un photon dans le bleu.

D'après les calculs de Judd Ofelt sur LiYF_4 [33], la probabilité du transfert résonant est beaucoup plus élevée (environ 50 fois) que celle du transfert coopératif.

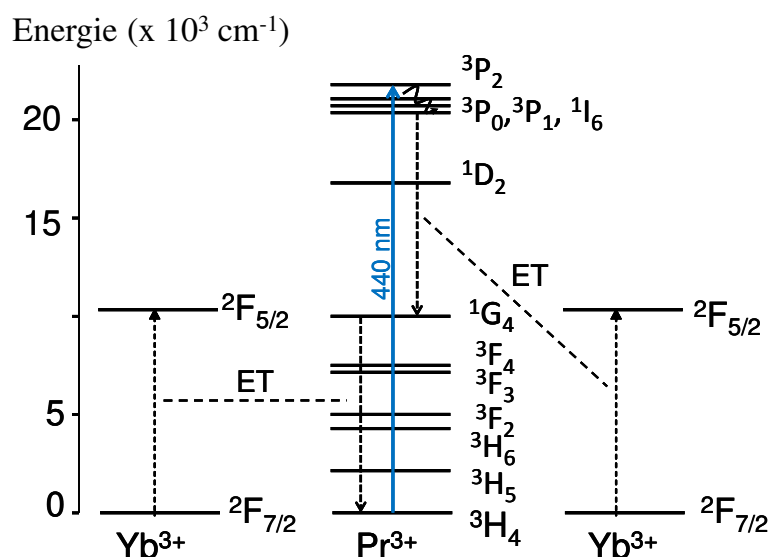


Figure 50: Diagramme des niveaux d'énergie des ions Pr^{3+} et Yb^{3+} expliquant le processus de transfert d'énergie entre les dopants.

III.1.1 Rappel des résultats sur les verres et vitrocéramiques ZLAG

La **Figure 51** montre les spectres de luminescence de l'ion Yb^{3+} , obtenus par B. Dieudonné [21], dans la matrice ZLAG (vitreuse et céramisée) co-dopée $0,5\text{Pr}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$. La bande d'émission à 978 nm et son épaulement à 1000 nm sont attribués à la transition $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ de l'ion Yb^{3+} . On observe aussi, une faible bande de luminescence vers 910 nm, attribuée à la transition $^1\text{I}_6, ^3\text{P}_J (J = 0, 1, 2) \rightarrow ^1\text{G}_4$ de l'ion Pr^{3+} . Ces résultats montrent qu'un transfert d'énergie s'effectue du praséodyme vers l'ytterbium.

Dans le **Tableau 19**, on donne l'efficacité de transfert d'énergie estimée dans la matrice vitreuse ZLAG. On voit que cette efficacité augmente d'une façon continue avec le pourcentage en ions Yb^{3+} pour atteindre une efficacité optimale à 10 mol%.

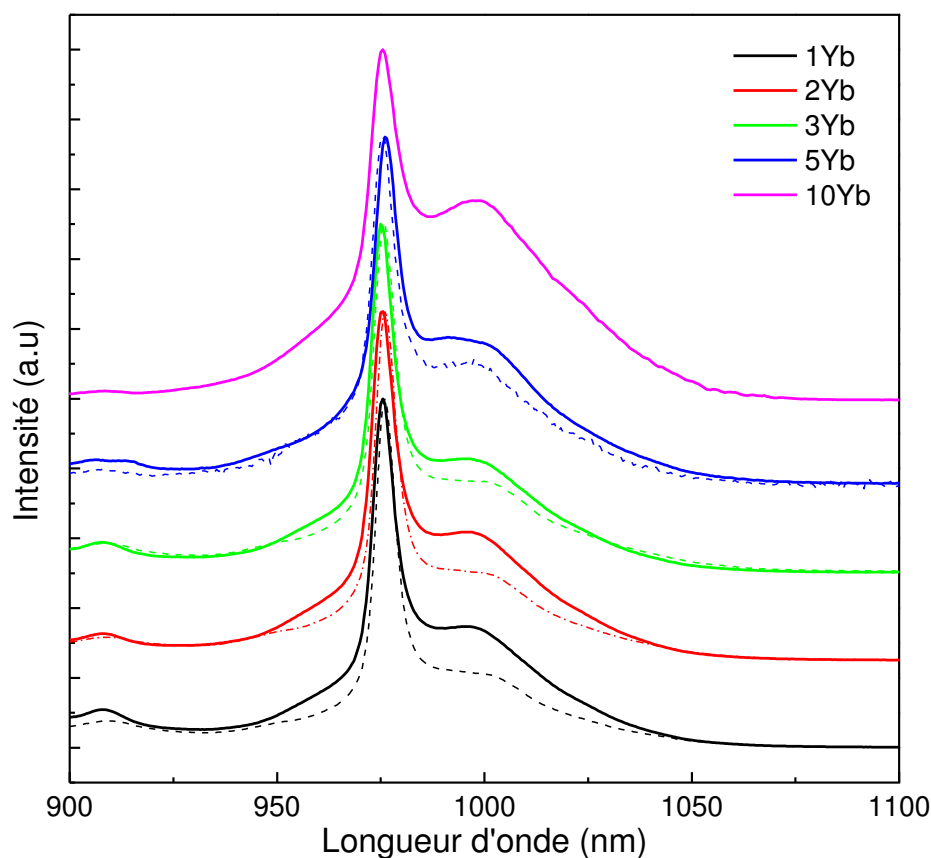


Figure 51: Spectres de luminescence des verres (en trait plein) et vitrocéramiques (en pointillés) ZLAG $0,5\text{Pr}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ dans le proche-IR après excitation à 476 nm [34].

Tableau 19: Estimation de l'efficacité de transfert d'énergie dans les verres ZLAG-0,5Pr³⁺-xYb³⁺ ($\tau^3P_0=37\mu s$ pour $x=0$ Yb³⁺).

x Yb ³⁺ (mol %)	ETE (%)
1	38
2	55
3	70
5	82
10	92

III.1.2 Etude des verres ZBLA

III.1.2.1 Spectres d'absorption

Le spectre d'absorption du verre ZBLA co-dopé 0,5Pr³⁺-1Yb³⁺ (en mol%) est présenté sur la **Figure 52a**. On observe dans le visible des bandes d'absorption intenses, caractéristiques de l'ion Pr³⁺, dans le bleu à 443 nm, 466 nm et 478 nm et une bande plus faible dans le rouge à 587 nm. Dans le proche infra-rouge, la bande centrée à 978 nm est due aux ions Yb³⁺. L'absorption dans le bleu est intéressante pour absorber des photons qui ne sont pas utilisés efficacement par les cellules solaires en silicium (voir chapitre I- § III.1). Sur la **Figure 52b**, on présente la variation du coefficient d'absorption de cette bande avec la concentration en Yb³⁺. La variation est linéaire sauf pour le verre contenant 10 mol% de Yb³⁺.

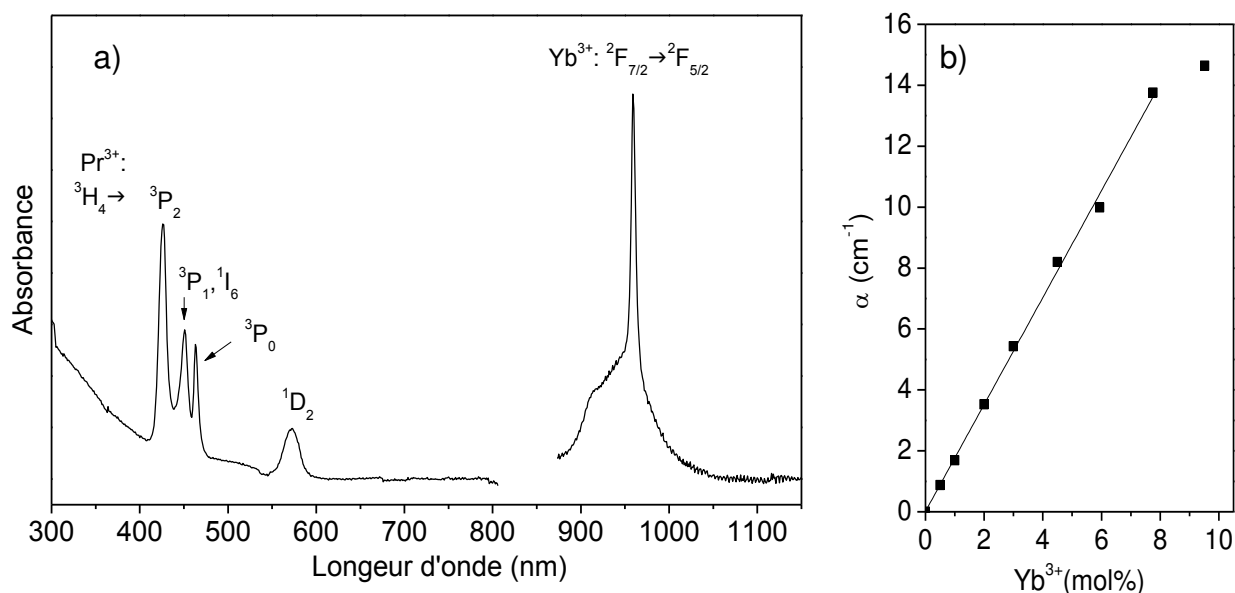


Figure 52: a) Spectre d'absorption du verre ZBLA co-dopé 0,5Pr³⁺-1Yb³⁺ b) Variation du coefficient d'absorption à 978 nm en fonction de la concentration en Yb³⁺.

La section efficace d'absorption de Yb^{3+} vaut : $\sigma_{\text{abs}} = 1,06 \pm 0,02 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ à 978 nm pour le verre ZBLA. Cette valeur est peu différente de celle obtenue pour cet ion dans le verre ZBLA co-dopée $0,5\text{Cr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ ($\sigma_{\text{abs}} = 0,94 \pm 0,04 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$).

III.1.2.2 Luminescence de l'ion Pr^{3+} dans le visible

III.1.2.2.1 Spectres de luminescence

Afin d'étudier l'effet de la concentration en Yb^{3+} sur les émissions de Pr^{3+} dans le visible, nous avons enregistré les spectres d'émission des verres ZBLA co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ (x allant de 0 à 10 mol%) sous excitation à 440 nm. La **Figure 53** montre quelques-uns des spectres obtenus, entre 450 à 650 nm. On constate que la forme est la même, quelle que soit la concentration en Yb^{3+} . L'ajout de Yb^{3+} au verre ne modifie donc pas les sites occupés par les ions Pr^{3+} . Les bandes d'émissions sont attribuées aux transitions de l'ion Pr^{3+} : $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (467 nm), $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (478 nm), $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ (540 nm), $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (606 nm) et $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ (634 nm).

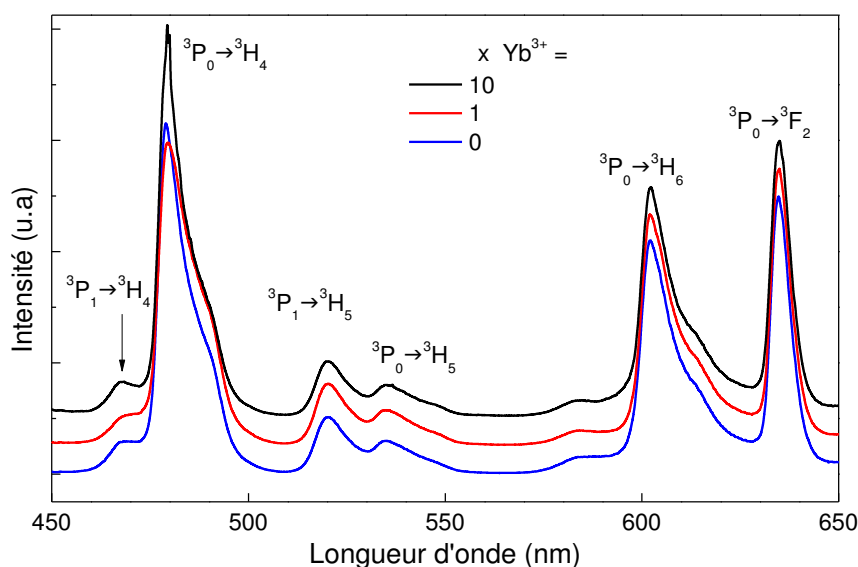


Figure 53: Spectres de luminescence dans le visible des verres ZBLA co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$. sous excitation à 440 nm.

III.1.2.2.2 Courbes de déclin du niveau $^3\text{P}_0$

Les courbes de déclin du niveau $^3\text{P}_0$ de l'ion Pr^{3+} ont été collectées à 478 nm, après excitation à 440 nm, afin d'obtenir les durées de vie et de calculer l'efficacité du transfert d'énergie de Pr^{3+} vers Yb^{3+} . La **Figure 54** montre les déclins dans les verres ZBLA co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$. La décroissance suit une allure simple exponentielle jusqu'à 4,5 mol% en Yb^{3+} et non simple exponentielle pour les forts dopages due à l'augmentation des transferts d'énergie de

Pr^{3+} vers Yb^{3+} quand les ions deviennent plus proches les uns des autres [35]. Dans ce dernier cas, la durée de vie moyenne est obtenue en intégrant la totalité de la courbe de déclin. L'insert de la **Figure 54** montre que la durée de vie diminue en fonction de la concentration en Yb^{3+} .

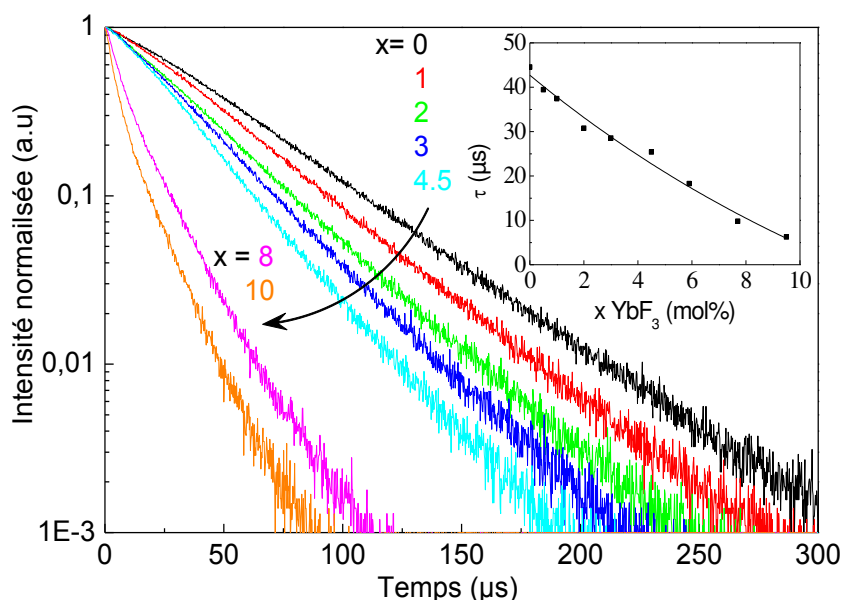


Figure 54: Courbes de déclin (échelle logarithmique) du niveau 3P_0 du Praséodyme à 478 dans les verres ZBLA co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ sous excitation à 440 nm. L'insert montre la durée de vie moyenne τ en fonction de la concentration en Yb^{3+} .

III.1.2.3 Luminescence de l'ion Yb^{3+} dans l'infrarouge

III.1.2.3.1 Spectres de luminescence

Les spectres de luminescence de l'ion Yb^{3+} ont été enregistrés dans l'infra-rouge de 900 à 1100 nm sous excitation à 440 nm. Les résultats pour les verres ZBLA dopés $0,5\text{Pr}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ sont présentés sur la **Figure 55**.

Le spectre du verre mono-dopé Pr^{3+} présente une bande à 910 nm qui est attribuée à la transition $^3P_0 \rightarrow ^1G_4$ et une faible bande centrée à 1014 nm associée à la transition $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ [32]. La bande à 976 nm est due à la présence d'impuretés Er^{3+} . Ceci a été confirmé en comparant le spectre avec celui d'un verre ZBLA préparé par l'équipe Verres et Céramiques de l'Université de Rennes, avec des fluorures de plus haute pureté. Sur les spectres des verres co-dopés, on constate l'apparition d'une bande centrée à 978 nm avec un épaulement vers 1000 nm, attribuée à la transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ de l' Yb^{3+} . Simultanément, l'intensité de la bande d'émission de Pr^{3+} à 910 nm diminue et devient nulle quand la concentration en Yb^{3+} atteint 6 mol%. Ce résultat est cohérent et confirme l'apparition du premier transfert d'énergie $\text{Pr}^{3+} (^3P_0 \rightarrow ^1G_4) ; \text{Yb}^{3+} (^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2})$. L'intensité de la bande d'émission de l'ion Yb^{3+} à 978 nm diminue par rapport à l'intensité de l'épaulement quand on ajoute de l'ytterbium. Ceci a été observé dans les verres ZBLA et

ZLAG co-dopés Cr^{3+} - Yb^{3+} et Tm^{3+} - Yb^{3+} , mais pas dans le verre ZLAG co-dopé Pr^{3+} - Yb^{3+} . Comme indiqué précédemment, il s'agit d'un processus de réabsorption de l'ion Yb^{3+} . On note également un déplacement de l'épaule vers les grandes longueurs d'onde pour le verre contenant 10 mol% Yb^{3+} : on peut l'interpréter comme une conséquence de la diminution de l'intensité de la bande à 980 nm ou par la contribution de la transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ de Pr^{3+} centrée à 1014 nm. Ce dernier effet peut être expliqué par un transfert inverse de Yb^{3+} vers Pr^{3+} , qui repeuple le niveau $^1\text{G}_4$ de cet ion [36].

Afin d'étudier plus complètement le mécanisme de down-conversion, il aurait été utile de voir si la bande d'émission caractéristique de Pr^{3+} à 1,3 μm correspondant à la transition $^1\text{G}_4$ était présente ou non. L'absence simultanée des deux bandes d'émission de Pr^{3+} à 910 et 1300 nm indiquerait que cet ion transfère son énergie à deux ions Yb^{3+} et donc que le mécanisme de down-conversion correspond bien à un processus de quantum-cutting.

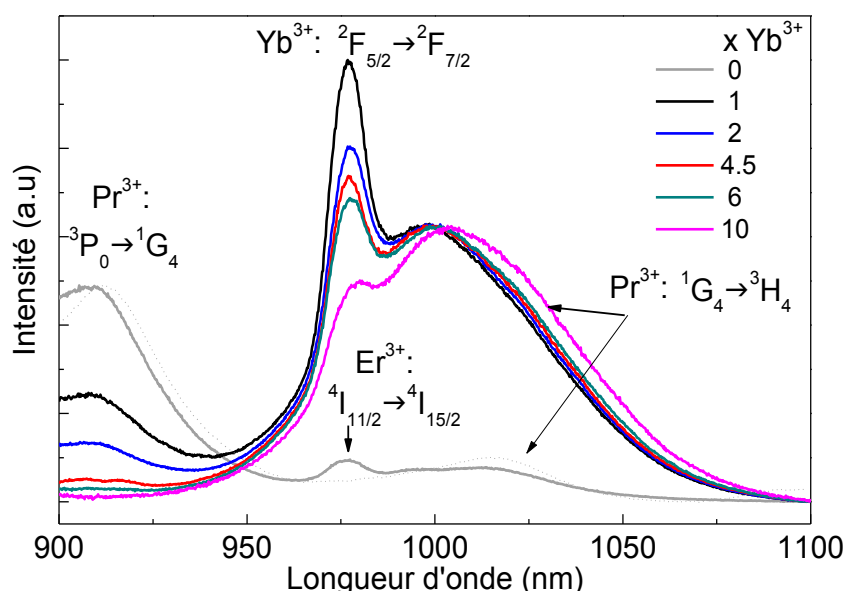


Figure 55: Spectres de luminescence proche-IR des verres ZBLA co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}$ - $x\text{Yb}^{3+}$ sous excitation à 440 nm. Les spectres des verres sont normalisés au maximum de l'épaule. Le spectre en pointillé correspond à un verre ZBLA mono-dopé à $0,5\text{Pr}^{3+}$ exempt d'impureté Er^{3+} .

III.1.2.3.2 Courbes de déclin du niveau $^2\text{F}_{5/2}$

Les matrices utilisées pour la conversion de fréquence présentent une concentration relativement forte en Yb^{3+} ; le phénomène de quenching de concentration peut donc être important. Afin d'étudier ce phénomène, nous avons enregistré le déclin de luminescence de la transition $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ de Yb^{3+} à 978 nm. Les spectres collectés à 978 nm après excitation à 440 nm sont présentés sur la **Figure 56**. La décroissance peut être ajustée avec une double

exponentielle jusqu'à 4,5 mol% en Yb^{3+} et avec une simple exponentielle à plus fort dopage. Dans l'insert de la **Figure 56**, on constate que la durée de vie longue diminue rapidement avec l'ajout de Yb^{3+} et correspond donc au quenching de l'émission de Yb^{3+} ; la durée de vie courte est presque constante ($\sim 100 \mu\text{s}$) et est attribuée aux impuretés Er^{3+} . Le **Tableau 20** donne les valeurs de durée de vie du niveau $^2\text{F}_{5/2}$ et les compare à d'autres matrices. On voit que les matrices ZBLA et ZLAG [34] donne des résultats proches, de même le monocristal KY_3F_{10} [37]. Comme il a été dit précédemment, on peut avoir en plus du quenching de concentration le phénomène de transfert inverse de Yb^{3+} vers Pr^{3+} . C'est d'ailleurs ce phénomène qui explique la très faible durée de vie de Yb^{3+} observée pour le monocristal $\text{CaF}_2 : 0,5 \text{ Pr}^{3+} - 1 \text{ Yb}^{3+}$ [25].

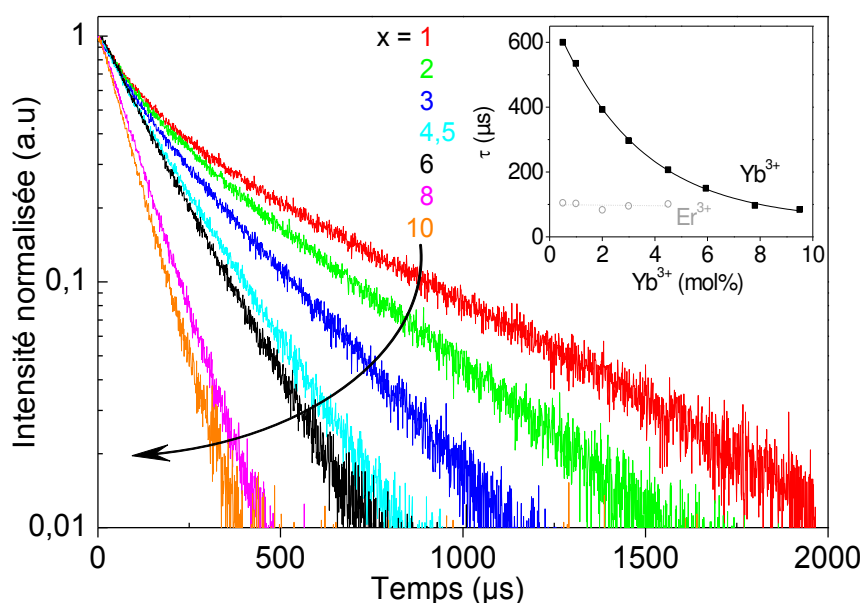


Figure 56: Courbes de déclin (échelle logarithmique) de l'ytterbium à 978 nm dans les verres ZBLA $0,5\text{Pr}^{3+} - x\text{Yb}^{3+}$ sous excitation à 440 nm. L'insert montre la durée de vie τ en fonction de la concentration en Yb^{3+} .

Tableau 20: Durée de vie du niveau $^2F_{5/2}$ de Yb^{3+} dans quelques matrices fluorées co-dopées $0,5 Pr^{3+}-xYb^{3+}$.

x Yb^{3+} (mol%)	$\tau ^2F_{5/2}$ (μs)			
	Verre		Monocristal	
	ZBLA (ce travail)	ZLAG [34]	KY ₃ F ₁₀ [37]	CaF ₂ [25]
0	-	-	1770	2600
0,5	600	-	-	-
1	545	590	400	80
2	395	380	-	-
3	300	240	-	-
4,5	210	-	-	-
5	-	160	-	-
10	85	-	93	-

III.1.2.4 Estimation de l'efficacité de transfert

L'efficacité de transfert d'énergie (ETE) de Pr^{3+} vers Yb^{3+} se calcule avec l'équation II.1, à partir des durées de vie moyennes $\tau_{0\%Yb}$ et $\tau_{x\%Yb}$ sans et avec Yb^{3+} (x représente la concentration en Yb^{3+}). Le résultat des calculs est donné dans le **Tableau 21**.

Tableau 21: Durée de vie du niveau 3P_0 de Pr^{3+} collectée à 478 nm et estimation de l'efficacité de transfert d'énergie dans les verres ZBLA-0,5 Pr^{3+} -x Yb^{3+} .

x Yb^{3+} (mol %)	$\tau ^3P_0$ (μs)	ETE (%)
0	44,6	-
0,5	39,5	11,5
1	37,2	16
2	30,9	31
3	28,6	36
4,5	25,6	43
6	18,1	59
8	9,9	78
10	6,4	86

III.2 Application de la théorie de Judd-Ofelt à la spectroscopie du Pr^{3+}

En complément, nous avons fait une étude de Judd-Ofelt sur l'ion Pr^{3+} . Ce dernier présente des bandes d'absorption se trouvant dans le domaine visible qui nous intéresse pour la conversion de fréquence. Dans cette partie, on s'intéresse à déterminer les caractéristiques spectroscopiques de cet ion dans les verres ZLAG et ZLAG-5B et dans la vitrocéramique ZLAG

afin d'étudier l'effet de la matrice sur les propriétés spectroscopiques. Le calcul a été fait en collaboration avec **Amir MAAOUI**, doctorant à l'Université de Monastir en Tunisie.

III.2.1 Principe

La théorie Judd-Ofelt a été développée en 1962 [38,39] afin de pouvoir calculer les probabilités de transition radiative entre les niveaux 4f des ions de terre rare dans les différents matériaux. Dans cette théorie, on détermine les paramètres phénoménologiques (Ω_t , $t=2, 4, 6$) caractérisant un couple matrice-ion dopant qui donnent une information sur la covalence des liaisons : ils sont calculés à partir du spectre d'absorption normalisé en section efficace. À partir des spectres d'absorption, il est possible de déterminer les forces de transition théoriques pour les différentes transitions, remonter aux valeurs de durées de vie radiative des niveaux excités ainsi qu'aux rapports de branchement des transitions concernées.

III.2.2 Etude des spectres d'absorption

Les absorptions à différentes longueurs d'onde ont lieu à partir du niveau fondamental. Ces longueurs d'onde dépendent de l'ion de terre rare et de la matrice. Dans la **Figure 57**, on représente la section efficace d'absorption des verres ZLAG et ZLAG-5B ainsi que la vitrocéramique ZLAG dopés 0,5% Pr^{3+} dans le domaine visible.

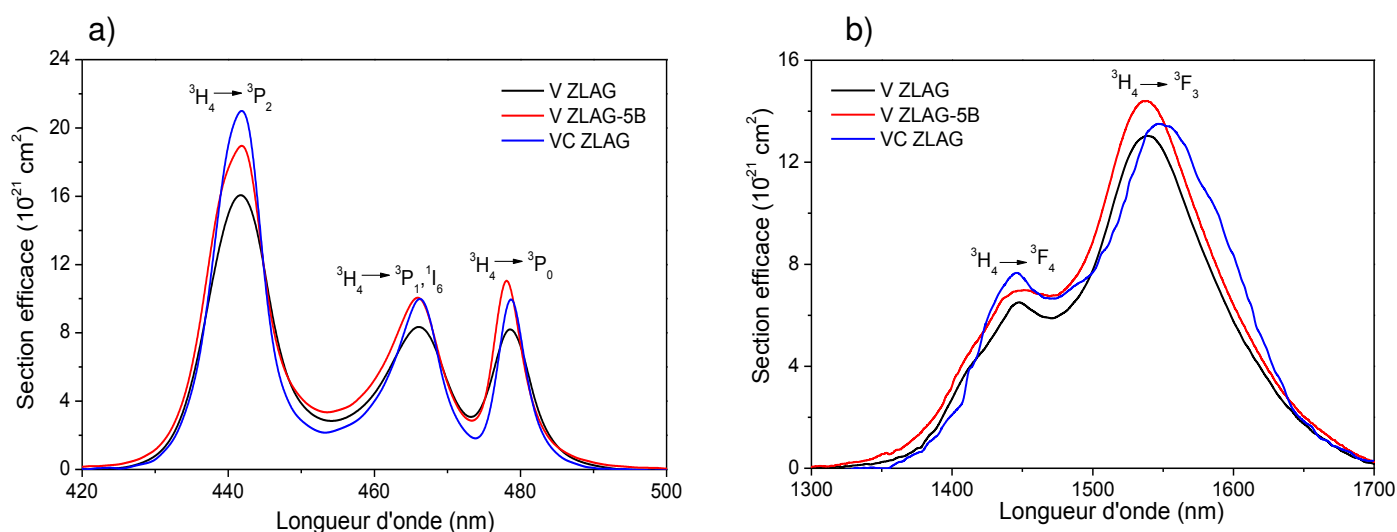


Figure 57: Section efficace d'absorption des verres ZLAG, ZLAG-5B et de la vitrocéramique ZLAG dopés 0,5 mol% Pr^{3+} **a)** de 420 nm à 500 nm et **b)** de 1300 à 1700 nm.

Le **Tableau 22** rassemble les valeurs de sections efficaces observées à différentes longueurs d'onde pour ces trois matrices. On constate que la section efficace du verre ZLAG est inférieure à celle du verre ZLAG-5B et de la vitrocéramique ZLAG.

Tableau 22: Valeurs des sections efficaces d'absorption des verres ZLAG, ZLAG-5B, ZBLA [37] et de la vitrocéramique (VC) ZLAG.

Transition	$\sigma_{abs} (10^{-21} \text{ cm}^2)$					$\lambda_{em} \text{ (nm)}$
	$\lambda_{em} \text{ (nm)}$	ZLAG	ZLAG-5B	VC ZLAG	ZBLA [37]	
$^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	441,9	16,06	18,91	21,02	443,7	12,8
$^3H_4 \rightarrow ^3P_1, ^1I_6$	466,1	8,34	10,03	9,97	467,8	6,8
$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$	478,1	-	11,05	-	-	-
	478,8	8,16	-	9,92	479,9	6,6

III.2.2.1 Détermination des paramètres spectroscopiques

Pour déterminer les paramètres phénoménologiques (Ω_t ; $t = 2, 4$ et 6) de Judd-Ofelt, on doit connaître :

- l'indice de réfraction du matériau ;
- les éléments de la matrice réduite (**Annexe II**) ;
- les valeurs de $\int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda$ pour toutes les transitions observées.

Le praséodyme est l'un des cas les plus compliqués à traiter parmi les ions de terre rare, car plusieurs bandes d'absorption se recouvrent entre elles (**Figure 57**) ; c'est le cas de ($^3F_2, ^3H_6$) ($^3F_4, ^3F_3$) et ($^3P_0, ^3P_1, ^3I_6, ^3P_2$). Ceci amène donc une incertitude sur les aires des sections efficaces d'absorption de chaque transition. Afin de calculer précisément ces aires, nous avons utilisé une méthode d'interpolation pour bien ajuster les spectres. Les résultats dépendent fortement des transitions qu'on prend en compte pour le calcul.

La **Figure 58** montre le résultat de la séparation des transitions qui présentent un recouvrement. Pour déterminer l'aire correspondant à chaque transition, les bandes d'absorption sont dessommées afin de séparer les contributions de chaque niveau d'énergie. La séparation des bandes se fait à l'aide des fonctions Gaussiennes. Sur cette Figure, la courbe noire correspond à la courbe expérimentale et la courbe rouge est la courbe théorique représentant la somme des contributions. Ensuite, les aires des différentes composantes sont sommées pour obtenir l'aire relative à chaque transition. Cette dessommation étant assez délicate pour obtenir une bonne superposition des courbes théoriques et expérimentales, de nombreux essais ont été effectués (**Annexe II**).

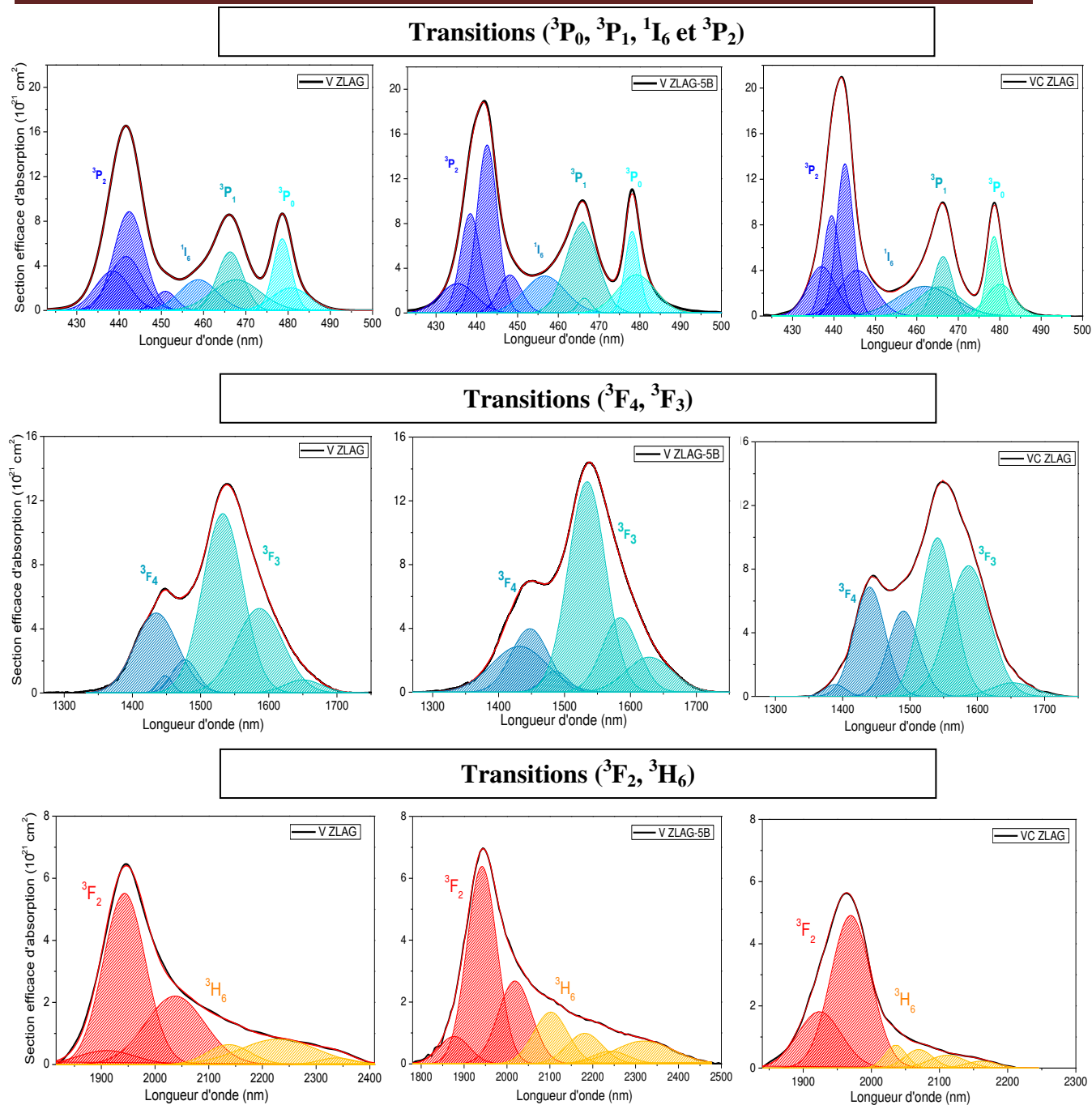


Figure 58: Dessommation des aires pour les verres ZLAG, ZLAG-5B et la vitrocéramique ZLAG.

III.2.2.1 Comparaison des paramètres dans quelques matrices

Les valeurs des paramètres Judd-Ofelt de la matrice ZLAG ont été comparées dans le **Tableau 23** avec la matrice ZBLA étudiée par M. Olivier [40] durant sa thèse. On a pris soin de ne tenir compte que des résultats obtenus avec les mêmes conditions de traitement.

D'après Jorgensen et Reisfeld [41,42], le paramètre Ω_2 est sensible au degré de covalence des liaisons établies entre l'ion de terre rare et ses ligands et il reflète sur l'asymétrie de l'environnement local de l'ion TR^{3+} . Plus cet environnement est de symétrie élevée, plus la valeur de Ω_2 est petite. Dans notre cas, Ω_2 est plus faible dans la matrice ZLAG ce qui montre que les sites occupés par les ions Pr^{3+} sont de symétrie plus élevée et de covalence moins forte que la matrice ZBLA. D'autre part, le paramètre Ω_6 est proportionnel à la rigidité de la matrice hôte qui est plus élevée dans la matrice ZLAG. Ceci est cohérent avec la moyenne des énergies de liaison plus élevées dans le verre ZLAG que dans le verre ZBLA.

Tableau 23: Paramètres phénoménologiques du verre ZLAG et ZBLA.

Matrice	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\delta (10^{-20} \text{ cm}^2)$
ZLAG (ce travail)	0,58	5,83	5,34	0,29
ZBLA [40]	1,55	4,12	4,68	0,38

Les rapports de branchement (définis en **annexe II**) et les durées de vie des niveaux émetteurs, calculés pour le verre ZLAG (notre travail) et du verre ZBLA [40] sont rassemblés dans le **Tableau 24**.

Tableau 24: Rapports de branchements et durée de vie calculés à partir de la méthode de Judd-Ofelt pour les verres ZBLA [37] et ZLAG.

Niveau excité	Niveau final	Rapport de branchement (%)		λ_{em} (nm)	
		ZBLA	ZLAG	ZBLA	ZLAG
$^3\text{P}_0$	$\rightarrow ^1\text{D}_2$	0	0	2600	2587
	$\rightarrow ^1\text{G}_4$	2	3,1	910	924
	$\rightarrow ^3\text{F}_4$	12	12,3	715	728
	$\rightarrow ^3\text{F}_3$	0	0	695	706
	$\rightarrow ^3\text{F}_2$	16	4,9	635	643
	$\rightarrow ^3\text{H}_6$	13	12,7	602	617
	$\rightarrow ^3\text{H}_5$	0	0	536	544
	$\rightarrow ^3\text{H}_4$	57	67	480	489
Durée de vie (μs)		40,3	34,2		

D'après les valeurs des rapports de branchement, la transition $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ est la plus probable dans les deux matrices et explique l'origine de l'émission en bleu. La durée de vie expérimentale du niveau $^3\text{P}_0$ ($\sim 37 \mu\text{s}$) dans le verre ZLAG [21] est cohérente avec la durée de vie théorique ($\sim 34,2 \mu\text{s}$). Ceci montre que la durée de vie expérimentale est essentiellement radiative.

III.3 Conclusion

Dans cette partie sur l'étude du processus de down-conversion pour le couple $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, nous avons enregistré sous excitation dans le bleu les spectres d'émission dans le visible et l'infra-rouge ainsi que les courbes de déclin des transitions $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ de Pr^{3+} et $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ de Yb^{3+} en fonction de la concentration de Yb^{3+} . Nous avons estimé l'efficacité du transfert dans les verres ZBLA co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ qui s'avère être inférieure à celle obtenue pour le verre ZLAG.

Nous avons déterminé les paramètres phénoménologiques de Judd-Ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$), les durées de vie radiatives et les rapports de branchement dans la matrice ZLAG. Au vu de ces résultats, la matrice ZLAG semble de symétrie plus élevée et plus rigide que la matrice ZBLA. Ceci est cohérent avec la moyenne des énergies de liaison plus grande dans le verre ZLAG. Une durée de vie théorique du niveau $^3\text{P}_0$ proche de la valeur expérimentale a été trouvée dans les deux matrices, ce qui montre que la durée de vie expérimentale est essentiellement radiative.

IV. Comparaison des différentes matrices

IV.1 Efficacité du transfert d'énergie

IV.1.1 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$

Comme nous l'avons mentionné, aucune luminescence n'a été observée dans les verres ZLAG et ZBLA mono-dopés Cr^{3+} . Par la suite, il n'a donc pas été possible de quantifier l'efficacité de transfert de Cr^{3+} vers Yb^{3+} . Des études de durée de vie à basse température sont envisagées.

IV.1.2 $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$

On trouve dans la littérature des études de transfert d'énergie sur des différentes matrices d'oxyfluorure $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-GdF}_3$ [27], $\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-LaF}_3$ [28] et de monocristaux $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [43] co-dopés $\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$. Ces études utilisent les variations de durée de vie à 650 nm en fonction de la concentration en Yb^{3+} . La **Figure 59a** compare l'évolution de l'efficacité de transfert des verres de fluorozirconate ZBLA et ZLAG (ce travail) et les matrices de la littérature. Dans nos verres, on a noté le problème du choix de la durée de vie à 0% Yb ; le verre mono-dopé $0,75\text{Tm}^{3+}$ montre une compétition entre la relaxation croisée et le processus de transfert d'énergie. D'après la **Figure 59a**, l'efficacité du transfert dans les verres ZBLA est beaucoup moins importante que celle dans les verres ZLAG et les autres matrices pour l'émission 650 nm mais il semble que cette valeur soit sous-estimée. Sur la **Figure 59b**, on note

que la limite semble être la même dans les deux matrices pour l'émission à 794 nm, qui est de l'ordre de 65% mais l'efficacité augmente plus rapidement avec le verre ZLAG. Ceci est important compte tenu des problèmes de quenching de concentration quand on ajoute de Yb^{3+} . À titre de comparaison, une efficacité de l'ordre de 90% pour le verre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-GdF}_3$ et 80% pour le composé cristallisé $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ avec un fort dopage en Yb^{3+} (30 mol%) ont été obtenues [27,43]. Une évolution comparable des verres ZBLA et $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-GdF}_3$ et du verre ZLAG et les monocristaux $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ a été obtenue.

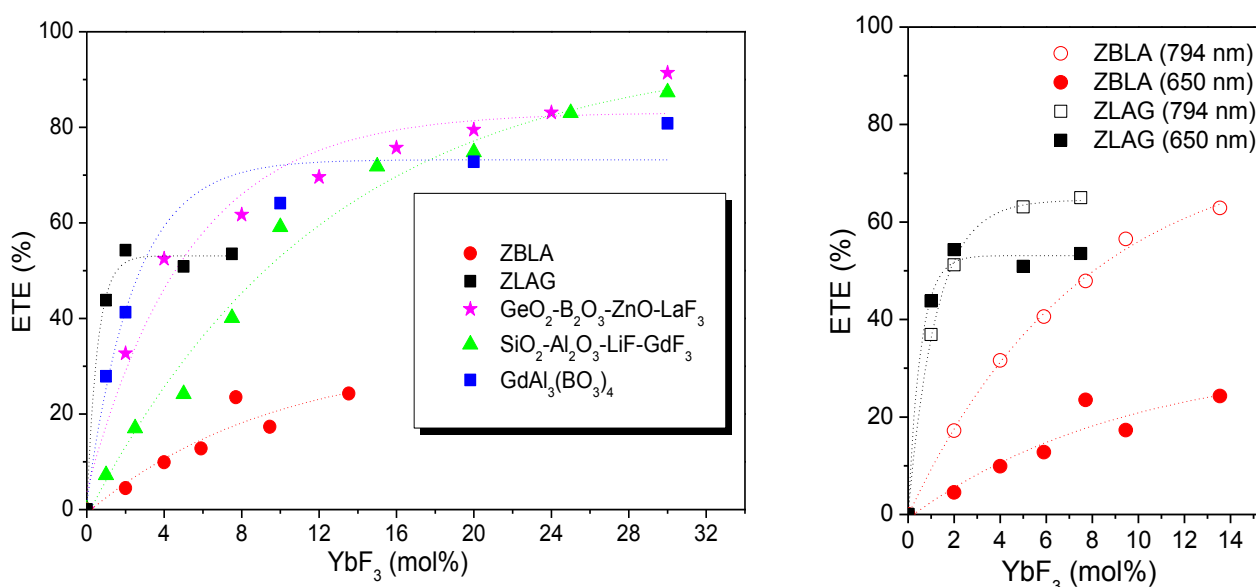


Figure 59: Comparaison de l'efficacité de transfert (ETE) en fonction de la concentration en Yb^{3+} a) pour différentes matrices co-dopées $\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$: verres fluorés ZBLA et ZLAG (ce travail), verres d'oxyfluorure $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-GdF}_3$ [27] et $\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-LaF}_3$ [28] et composé cristallisé $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [43] à 650 nm b) pour les verres ZBLA et ZLAG à 650 nm et 794 nm (ce travail).

IV.1.3 $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$

La **Figure 60** présente l'évolution de l'efficacité de transfert de Pr^{3+} vers Yb^{3+} en fonction de la concentration en Yb^{3+} dans diverses matrices fluorées. Dans le verre ZBLA, l'efficacité augmente pour atteindre 86% pour un co-dopage de $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-}10\text{Yb}^{3+}$. Cette évolution est comparable à celle de monocristaux YF_3 [44] mais plus faible que celle des verres de fluorozirconate ZLAG [34], de fluorindate ISBZ ($40\text{InF}_3\ 20\text{SrF}_2\ 20\text{BaF}_2\ 20\text{ZnF}_2$ en mol%) [36] et des monocristaux K_3YF_{10} [37] et CaF_2 [25]. Dans le cas du CaF_2 , on observe une efficacité très élevée (94,3 %) même à faible dopage en Yb^{3+} (0,5 mol%). Le dopage avec des ions de terre rare trivalent dans une structure fluorine comme CaF_2 (et aussi BaF_2 et SrF_2) implique une

compensation de charge dans la matrice hôte pour maintenir la neutralité électrique du système, ce qui conduit à la formation de clusters [25] : les ions Pr^{3+} et Yb^{3+} se retrouvent proches. Ces clusters ne peuvent pas être présents dans un verre, car la distribution des ions de terre rare est a priori homogène. En conclusion, si on compare les deux matrices ZBLA et ZLAG avec les deux couples de terre rare étudiés ($\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ et $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$) l'efficacité de transfert est meilleure dans le verre ZLAG.

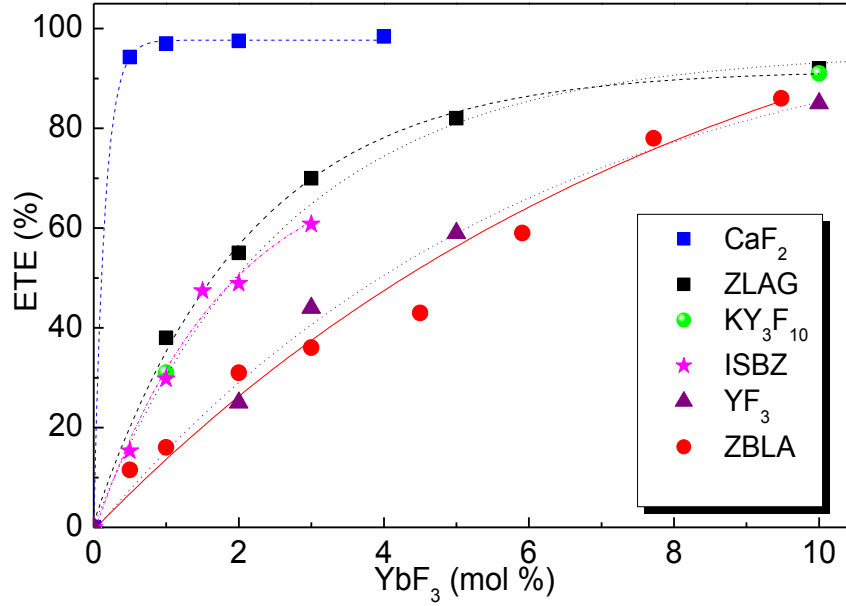


Figure 60: Comparaison de l'efficacité de transfert (ETE) en fonction de la concentration en Yb^{3+} pour différentes matrices co-dopées $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$: verres fluorés ZBLA (ce travail), ZLAG [34] et ISBZ [36], matériaux cristallisés CaF_2 [25], K_3YF_{10} [37] et YF_3 [44].

IV.2 Distribution des ions de terre rare dans les matrices

IV.2.1 Etude des déclin par la méthode de Yokota et Tanimoto

Afin de préciser la répartition et les distances entre ions TR^{3+} , nous avons retraité les spectres de déclin pour les co-dopages $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ et $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, en utilisant la formule de Yokota et Tanimoto [45] (voir chapitre I-§ III.2). L'équation est de la forme :

$$I(t) = I(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_o} - \frac{4\pi}{3} \sqrt{\pi} R_o^3 N_A \sqrt{\frac{t}{\tau_o}} \times \left(\frac{1 + 10.87x + 15.5x^2}{1 + 8.743x} \right) \right] \quad (\text{Equation IV.1})$$

avec : $x = D \sqrt{\frac{\tau_o}{R_o^6}}$, D étant le paramètre de diffusion.

En considérant une diffusion très faible, on obtient l'équation plus simple :

$$I(t) = I(0) \exp \left[-\frac{t}{\tau_o} - W \sqrt{\frac{t}{\tau_o}} \right] \quad \text{avec } W = -\frac{4\pi}{3} \sqrt{\pi} R_o^3 N_A \quad (\text{Equation IV.2})$$

IV.2.2 Verres ZLAG et ZBLA co-dopés Pr^{3+} - Yb^{3+}

La **Figure 61** présente les résultats de l'ajustement des courbes de déclin des verres ZLAG et ZBLA co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}$ - $x\text{Yb}^{3+}$ à l'aide de l'équation IV.1. Les résultats sont satisfaisants pour le verre ZLAG, un peu moins pour le verre ZBLA aux temps courts, sauf pour les dopages à 8 et 10 mol%.

Les **Tableaux 25** et **26** donnent les résultats de l'ajustement des verres ZLAG et ZBLA. La constante W permet d'estimer la distance critique R_0 entre le donneur et l'accepteur où les probabilités de transfert et d'émission sont égales. Celle-ci est comparée à la valeur moyenne R_m de la distance entre ions de TR^{3+} en considérant une distribution homogène des dopants donnée par la formule suivante :

$$R_m = 2 \left[\frac{3}{4\pi N} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Equation IV.3})$$

Dans les deux types de verres, on voit que la durée de vie τ_o diminue faiblement en fonction du taux d'ytterbium. En ce qui concerne la distance critique R_0 , elle diminue un peu pour le verre ZLAG mais elle est presque constante pour le verre ZBLA. En moyenne, R_0 est plus grand pour le verre ZLAG (6,7 Å) que pour le verre ZBLA (4,1 Å), ce qui est logique au vu des efficacités de transfert (plus la distance R_0 est grande, plus les transferts d'énergie sont probables). On constate que R_0 est inférieur aux distances moyennes R_m , même à forte concentration; les distances effectives sont donc plus courtes que les distances moyennes calculées pour une répartition homogène des dopants. Il y a donc formation de « clusters » mais différents dans les deux matrices étudiées.

Les distances critiques obtenues dans cette étude sont plus petites que celles données dans la littérature (≥ 10 Å) pour des transferts d'énergie s'effectuant dans des matrices vitreuses [46].

Tableau 25: Valeurs des paramètres ajustés à l'aide de la formule de Yokota et Tanimoto pour les verres ZLAG co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-}x\text{Yb}^{3+}$.

$x \text{ Yb}^{3+}$ (mol %)	τ_0 (μs)	$B = W / \tau_0^{1/2}$	N ions/ \AA^3	R_0 (\AA)	R_m (\AA)
0	$48,9 \pm 0,1$	$0,0820 \pm 0,0003$	-	-	21,0
1	$56,9 \pm 0,2$	$0,1946 \pm 0,0003$	0,00041	7,8	14,6
2	$58,7 \pm 0,4$	$0,2718 \pm 0,0005$	0,00082	7,0	12,3
3	$51,8 \pm 0,6$	$0,364 \pm 0,001$	0,00123	6,6	11,0
5	$47,6 \pm 1,0$	$0,5422 \pm 0,002$	0,00206	6,3	9,4
10	*	$0,909 \pm 0,003$	0,00411	6,0	7,6

* Valeur fixée à la valeur moyenne des $\tau_0 = 52,8 \mu\text{s}$

Tableau 26: Valeurs des paramètres ajustés à l'aide de la formule de Yokota et Tanimoto pour les verres ZBLA co-dopés $0,5\text{Pr}^{3+}\text{-}x\text{Yb}^{3+}$.

$x \text{ Yb}^{3+}$ (mol %)	τ_0 (μs)	$B = W / \tau_0^{1/2}$	N_A ions/ \AA^3	R_0 (\AA)	R_m (\AA)
0	44,4	0	-	-	20,3
3	41,5	$0,1378 \pm 0,0001$	0,00136	4,4	10,6
4,5	32,3	$0,098 \pm 0,001$	0,00204	3,3	9,4
8	24,7	$0,293 \pm 0,003$	0,00351	4,2	8,0
10	29,2	0,455	0,00431	4,3	7,5

Dans le cas d'un transfert coopératif, les deux ions doivent être séparés de moins de 5 \AA ; dans notre cas, on a vu que ce mécanisme était possible, même si sa probabilité est faible.

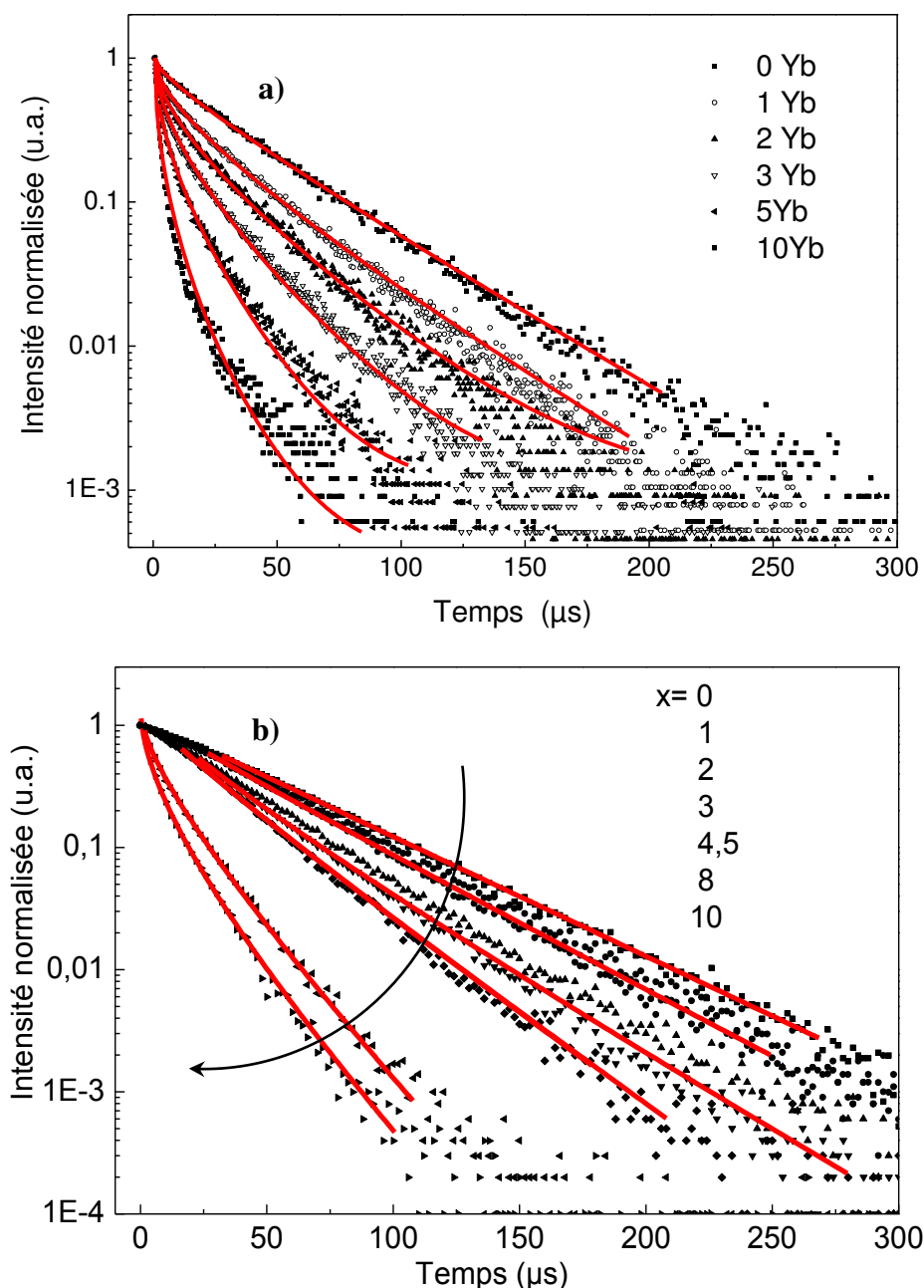


Figure 61: Formule de Yokota et Tanimoto appliquée aux déclins du niveau 3P_0 des ions Pr^{3+} dans **a)** les verres ZLAG co-dopés $0,5Pr^{3+}-xYb^{3+}$ et **b)** les verres ZBLA co-dopés $0,5Pr^{3+}-xYb^{3+}$. Les symboles correspondent aux données expérimentales et les courbes rouges à l'ajustement à l'aide de l'équation IV.1.

IV.2.3 Verres ZLAG et ZBLA co-dopés $Tm^{3+}-Yb^{3+}$

La **Figure 62** présente les résultats de l'ajustement des courbes de déclin des verres ZLAG, ZBLA co-dopés $0,75Tm^{3+}-xYb^{3+}$ à l'aide de l'équation IV.1. Les résultats d'ajustements sont satisfaisants pour la matrice ZBLA et un peu moins pour la matrice ZLAG.

Sur les **Tableaux 27** et **28**, on donne les résultats de l'ajustement. Dans ces matrices, la faible valeur de la distance critique R_0 montre que le modèle utilisé n'est pas adapté car R_0 est inférieur à la distance minimale entre deux ions de TR, soit $\sim 4 \text{ \AA}$).

Tableau 27: Valeurs des paramètres ajustés à l'aide de la formule de Yokota et Tanimoto pour les verres ZLAG et ZLAG-10B* co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$.

$x \text{ Yb}^{3+}$ (mol%)	τ_0 (μs)	$B = W / \tau_0^{1/2}$	N ions/ \AA^3	R_0 (\AA)	R_m (\AA)
0	1029 ± 10	$0,0130 \pm 0,0002$	-	-	18,4
1	$1067,8 \pm 10$	$0,0098 \pm 0,0003$	0,00041	4,7	13,8
2	$942,4 \pm 11$	$0,0170 \pm 0,0003$	0,00082	4,4	11,9
5	842 ± 9	$0,0024 \pm 0,0003$	0,00206	3,6	9,3
7,5*	746 ± 8	$0,0024 \pm 0,0003$	0,00309	3,0	8,3
10*	1068 ± 13	$0,0266 \pm 0,0003$	0,00411	3,0	7,6

*ZLAG-10B

Tableau 28: Valeurs des paramètres ajustés à l'aide de la formule de Yokota et Tanimoto pour les vitrocéramiques ZLAG co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$.

$x \text{ Yb}^{3+}$ (mol%)	τ_0 (μs)	$B = W / \tau_0^{1/2}$	N ions/ \AA^3	R_0 (\AA)	R_m (\AA)
1	1169 ± 5	$0,0084 \pm 0,0002$	0,00041	4,5	13,8
2	838 ± 5	$0,0088 \pm 0,0002$	0,00082	3,5	11,9
3	855 ± 5	$0,0109 \pm 0,0002$	0,00123	3,3	10,7
5	776 ± 5	$0,0197 \pm 0,0002$	0,00206	3,3	9,3

Tableau 29: Valeurs des paramètres ajustés à l'aide de la formule de Yokota et Tanimoto pour les verres ZBLA co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$.

$x \text{ Yb}^{3+}$ (mol%)	τ_0 (μs)	$B = W / \tau_0^{1/2}$	N ions/ \AA^3	R_0 (\AA)	R_m (\AA)
0	1312 ± 12	$0,0149 \pm 0,0002$	-	-	17,8
2	1057 ± 10	$0,0143 \pm 0,0002$	0,00091	4,1	11,5
4	899 ± 17	$0,0172 \pm 0,0005$	0,00182	3,4	9,6
6	826 ± 8	$0,0198 \pm 0,0003$	0,00273	3,0	8,5
8	703 ± 8	$0,0207 \pm 0,0004$	0,00364	2,7	7,8
10	550 ± 8	$0,0187 \pm 0,0005$	0,00454	2,4	7,3
15	477 ± 5	$0,0212 \pm 0,0004$	0,00682	2,1	6,4

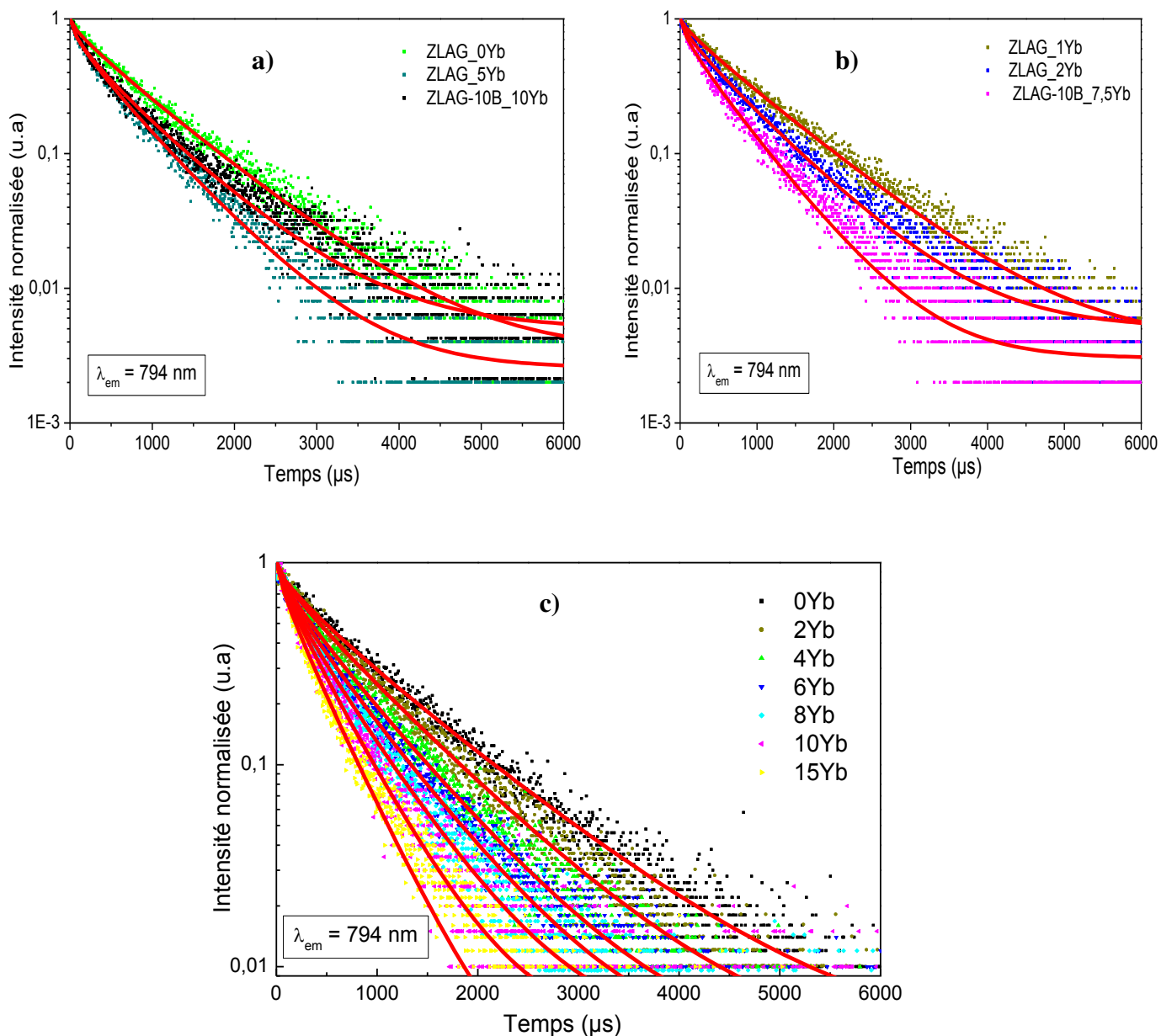


Figure 62: Formule de Yokota et Tanimoto appliquée aux déclin de l'émission à 794 nm des ions Tm^{3+} dans **a)** et **b)** les verres ZLAG et ZLAG-10B co-dopés $0,75Tm^{3+}-xYb^{3+}$ et **c)** les verres ZBLA co-dopés $0,75Tm^{3+}-xYb^{3+}$. Les symboles correspondent aux données expérimentales et les courbes rouges à l'ajustement à l'aide de l'équation IV.1.

IV.2.4 Point de vue de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire permet d'avoir accès aux distances $TR^{3+}-TR^{3+}$ dans les matrices fluorées. La **Figure 63** compare les fonctions de distribution radiales et cumulées des paires La-La des matrices ZLAG et ZBLA. Dans les deux types de verres, on constate que les sphères de coordination sont bien définies pour $r < 6,5$ Å : la notion de R_m n'est donc pas adaptée quand la concentration en dopant est assez élevée. À faible concentration, les distances moyennes R_m sont plus longues et on observe une distribution de distance continue, sans sphère

de coordination. Concernant les ajustements des courbes de déclin, il serait donc plus réaliste de considérer plusieurs sites de TR avec des distances R_0 différentes.

Les distances effectives sont les suivantes pour les deux matrices :

- ZLAG : 4,5 Å ; 5,4 Å ; 6,1 Å ; et 8,5 Å
- ZBLA : 4,2 Å ; 4,8 Å ; 6,2 Å ; au-delà de 6,5 Å plus de sphère identifiable.

On note cependant que les sphères de coordination sont plus marquées pour le verre ZBLA, ce qui souligne à nouveau le comportement différent de La dans les deux verres (modificateur et intermédiaire).

La répartition différente des ions de TR dans les deux matrices provient des constituants du verre (présence ou non de gros cations modificateurs – Ba^{2+}) et de la proportion de fluorure de TR (LaF_3). Dans le verre ZLAG, le pourcentage en LaF_3 atteint 24 mol%, contre 5% dans le verre ZBLA. La substitution La/TR (TR = Yb, Pr, Tm) donne donc une plus grande probabilité d'avoir des distances courtes quand le pourcentage de LaF_3 augmente. Par exemple, pour une distance La-La inférieure à 6,5 Å, on trouve en moyenne 3,8 voisins La autour d'un La dans le verre ZLAG alors que l'on n'en trouve que 0,8 dans le verre ZBLA.

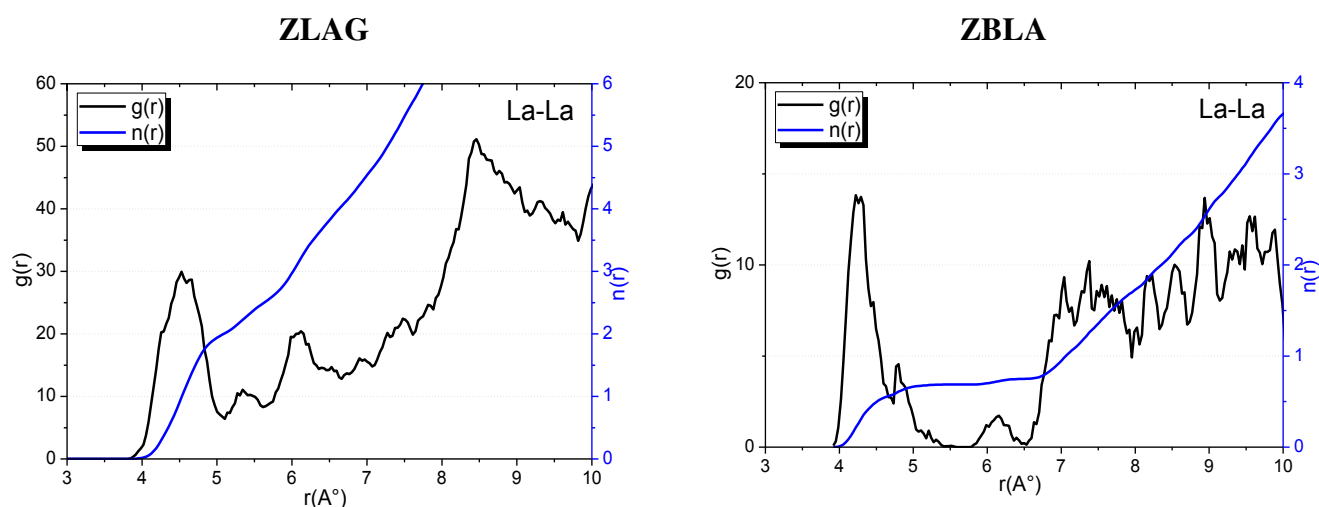


Figure 63: Fonctions de distributions radiales et cumulées des paires La-La dans les matrices ZLAG et ZBLA.

REFERENCES

- [1] C.R. Kesavulu, R.P.S. Chakradhar, R.S. Muralidhara, J.L. Rao, R.V. Anavekar, EPR, optical absorption and photoluminescence properties of Cr^{3+} ions in lithium borophosphate glasses, *Journal of Alloys and Compound*, 496 (2010) 75–80.
- [2] S. Sugano, Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals, *Academic Press New York and London*, (1970).
- [3] M. Ben Ghorbal, E. Duval, B. Champagnon, Pompage direct des paires d'ions Cr^{3+} dans le rubis, *Journal de Physique Letters*, 36 (1975) 101–103.
- [4] A. Lempicki, L. Andrews, S.J. Nettel, B.C. McCollum, E.I. Solomon, Spectroscopy of Cr^{3+} in Glasses: Fano Antiresonances and Vibronic “Lamb Shift”, *Physical Review Letters*, 44 (1980) 1234–1237.
- [5] P. Le Gall, Propriétés optiques des verres de fluorures de métaux lourds dopés par les ions Néodyme (III), Chrome (III) et Manganèse (II). Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 1988.
- [6] U. Fano, Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts, *Physical Review*, 124 (1961) 1866–1878.
- [7] M-C. Nolet, Analyse de spectres d'absorption avec creux d'interférence de complexes du nickel(II). Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2003.
- [8] D. Neuhauser, T.-J. Park, J.I. Zink, Analytical Derivation of Interference Dips in Molecular Absorption Spectra: Molecular Properties and Relationships to Fano's Antiresonance, *Physical Review Letters*, 85 (2000) 5304–5307.
- [9] G. Bussière, C. Reber, D. Neuhauser, D.A. Walter, J.I. Zink, Molecular Properties Obtained by Analysis of Electronic Spectra Containing Interference Dips, Comparisons of Analytical Equations and Exact Models Based on Coupled Potential Energy Surfaces. *Journal of Physical Chemistry A*, 107 (2003) 1258–1267.
- [10] X. Feng, S. Tanabe, Spectroscopy and crystal-field analysis for $\text{Cr}(\text{IV})$ in aluminosilicate glasses, *Optical Materials*, 20 (2002) 63–72.
- [11] A. Illarramendi, J. Fernández, R. Balda, Fano antiresonance of Cr^{3+} absorption spectra in fluoride glasses, *Journal of Luminescence*, 53 (1992) 461–464.
- [12] C.R. Mendonça, B.J. Costa, Y. Messaddeq, S.C. Zilio, Optical properties of chromium-doped fluorindate glasses. *Physical Review B*, 56 (1997) 2483–2487.
- [13] M.A. Bu uel, R. Alcal , R. Cases, Antiresonances in the absorption spectra of Cr^{3+} -doped fluorochloro-zirconate glasses, *Solid State Communications*, 107 (1998) 491–495.
- [14] M.D. Sturge, H.J. Guggenheim, M.H.L. Pryce, Antiresonance in the Optical Spectra of Transition-Metal Ions in Crystals, *Physical Review B*, 2 (1970) 2459–2471.
- [15] Spectre Raman de CrF_3 , <https://www.chem.tamu.edu/rgroup/hughbanks/courses/673/homework/13probset4-5pdf>.

- [16] O. Taktak, H. Souissi, K. Souha, Electronic structure and Fano antiresonance of chromium Cr(III) ions in alkali silicate glasses, *Journal of Luminescence*, 161 (2015) 368–373.
- [17] J.I. Martínez, M.A. Buñuel, R. Cases, P.J. Alonso, Continuous wave and pulsed EPR measurements of chromium-doped fluoro-chlorozirconate and fluoro-bromozirconate glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9 (1997) 9175–9185.
- [18] G. Bussière, Spectroscopie optique de complexes aquo et chloro des éléments de transition de la première série : effets vibroniques, électroniques et propriétés des états excités de solides inorganiques. Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2001.
- [19] M.A. Illarramendi, R. Balda, J. Fernández, Optical properties of chromium (III) in fluoride glasses, *Journal of Luminescence*, 48&49 (1991) 579–583.
- [20] J.L. Adam, P. Le Gall, J. Lucas, Fano antiresonances in the absorption spectra of heavy metal fluoride glasses doped with Cr^{3+} , *Physics and Chemistry of Glasses*, 31 (1990) 209–211.
- [21] B. Dieudonné, Guides d'onde en verres et vitrocéramiques fluorés dopés terre rare élaborés par PVD pour l'émission dans le visible et la conversion de fréquence. Thèse de doctorat, Université du Maine, 2012.
- [22] H. Fu, S. Cui, Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, X. Zhang, Broadband down-shifting luminescence of $\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fluorosilicate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358 (2012) 1217–1220.
- [23] R. Balda, J. Fernandez, M.J. Elejalde, M.A. Illarramendi, C. Jacoboni, Steady-state and time resolved laser spectroscopy of Cr^{3+} in lead-based fluoride glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3 (1991) 7695–7708.
- [24] S. Dai, J. Yang, L. Wen, L. Hu, Z. Jiang, Effect of radiative trapping on measurement of the spectroscopic properties of Yb^{3+} :phosphate glasses, *Journal of Luminescence*, 104 (2003) 55–63.
- [25] D. Serrano, A. Braud, J-L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, Highly efficient energy transfer in Pr^{3+} , Yb^{3+} codoped CaF_2 for luminescent solar converters, *Journal of the Optical Society of America B*, 28 (2011) 1760–1765.
- [26] R. O'Connor, R. Mahiou, D. Martinant, M.T. Fournier, Luminescence and dynamics in $\text{Tm}^{3+}:\text{NaYF}_4$, *Journal of Alloys and Compounds*, 225 (1995) 107–110.
- [27] G. Lakshminarayana, H. Yang, S. Ye, Y. Liu, J. Qiu, Co-operative down-conversion luminescence in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+} : \text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--LiF--GdF}_3$ glasses, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41 (2008) 175111–175117.
- [28] G. Lakshminarayana, J. Qiu, Near-infrared quantum cutting in $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (RE = Pr, Tb, and Tm): $\text{GeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--ZnO--LaF}_3$ glasses via down-conversion, *Journal of Alloys and Compound*, 481 (2009) 582–589.
- [29] C. Guery, Etudes spectroscopiques des ions Thulium(III) et Holmium(III) dans les verres de fluorures. Thèse de doctorat, Université de Rennes, 1988.
- [30] M.M. Kozak, D. Goebel, R. Caspary, W. Kowalsky, Spectroscopic properties of thulium-doped zirconium fluoride and indium fluoride glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 (2005) 2009–2021.

- [31] E.W.J.L. Oomen, Up-conversion of red light into blue light in thulium doped fluorozirconate glasses, *Journal of Luminescence*, 50 (1992) 317–332.
- [32] Q.J. Chen, W.J. Zhang, X.Y. Huang, G.P. Dong, M.Y. Peng, Q.Y. Zhang, Efficient down- and up-conversion of Pr^{3+} – Yb^{3+} co-doped transparent oxyfluoride glass ceramics, *Journal of Alloys and Compound*, 513 (2012) 139–144.
- [33] J.T. van Wijngaarden, S. Scheidelaar, T.J.H. Vlugt, M.F. Reid, A. Meijerink, Energy transfer mechanism for down-conversion in the Pr^{3+} , Yb^{3+} couple, *Physical Review B*, 81 (2010) 155112–155117.
- [34] B. Dieudonné, B. Boulard, G. Alombert-Goget, A. Chiasera, Y. Gao, S. Kodjikian, M. Ferrari, Up- and down-conversion in Yb^{3+} – Pr^{3+} co-doped fluoride glasses and glass ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 377 (2013) 105–109.
- [35] B.M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, Near-Infrared Quantum Cutting for Photovoltaics, *Advanced Materials*, 21 (2009) 3073–3077.
- [36] L.J. Borrero-González, G. Galleani, D. Manzani, L.A.O. Nunes, S.J.L. Ribeiro, Visible to infrared energy conversion in Pr^{3+} – Yb^{3+} co-doped fluorindate glasses, *Optical Materials*, 35 (2013) 2085–2089.
- [37] D. Serrano, A. Braud, J.-L. Doualan, P. Camy, A. Benayad, V. Ménard, R. Moncorgé, Ytterbium sensitization in KY_3F_{10} : Pr^{3+} , Yb^{3+} for silicon solar cells efficiency enhancement, *Optical Materials*, 33 (2011) 1028–1031.
- [38] B.R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Physical Review*, 127 (1962) 750–761.
- [39] G.S. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, *The Journal of Chemical Physics*, 37 (1962) 511–520.
- [40] M. Olivier, Guides d’ondes ZBLA dopés Praséodyme réalisés par échange ionique pour émission dans le visible. Thèse de doctorat, Université Rennes 1, 2012.
- [41] C.K. Jørgensen, R. Reisfeld, Judd-Ofelt parameters and chemical bonding, *Journal of the Less Common Metals*, 93 (1983) 107–112.
- [42] R. Reisfeld, Radiative and non-radiative transitions of rare-earth ions in glasses, in: *Rare Earths, Structure and Bonding*, (1975).
- [43] Q.Y. Zhang, G.F. Yang, Z.H. Jiang, Cooperative down-conversion in $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{:RE}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (RE = Pr, Tb, and Tm), *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 051903–051903.
- [44] L. Aarts, B.M. Van Der Ende, M.F. Reid, A. Meijerink, Down-conversion for Solar Cells in $\text{YF}_3\text{:Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, *Spectroscopy Letters*, 43 (2010) 373–381.
- [45] M. Yokota, O. Tanimoto, Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance, *Journal of the Physical Society of Japan*, 22 (1967) 779–784.
- [46] R. K. Watts, Optical Properties of Solids, *Plenum Press*, (1975)

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale et perspectives

Le présent travail a été consacré à l'élaboration et la caractérisation des verres et vitrocéramiques fluorés dopés terre rare et/ou métal de transition en vue d'application comme couche de conversion de fréquence pour le photovoltaïque.

Pour ceci, deux matrices vitreuses ont été retenues pour leur transparence dans le visible et l'infrarouge moyen, leur faible énergie de phonon et leur grande solubilité des dopants : **ZLAG** ($\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-GaF}_3$) et **ZBLA** ($\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3$).

Des verres ZLAG, ZBLA et ZLAG-xB non dopés, mono-dopés Cr^{3+} , Pr^{3+} , Tm^{3+} et Eu^{3+} et co-dopés $\text{TR}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ ($\text{TR} = \text{Pr}, \text{Tm}$) et aussi co-dopés $\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ ont été synthétisés. La mesure de l'énergie d'activation a montré que l'ajout de quelques pourcents de modificateur (BaF_2) au verre ZLAG améliore fortement sa faisabilité. Avec cette composition vitreuse, on a pu atteindre des concentrations plus élevées en Yb^{3+} (jusqu'à 10 mol%) avec cependant une qualité optique moins bonne du fait d'un début de cristallisation lors de la coulée.

Différents traitements de vitrocéramisation ont permis d'obtenir des vitrocéramiques ZLAG transparentes contenant une phase non répertoriée (phase X) ou translucides contenant un mélange de plusieurs phases. Les vitrocéramiques ZLAG dopées Cr^{3+} montrent que cette phase X reste présente même après un chauffage à 550°C à l'inverse de celles non dopées où cette phase se transforme en $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$. Ceci a montré l'effet stabilisant de l'ion Cr^{3+} dans cette matrice. Les vitrocéramiques ZLAG co-dopées $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ et $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ deviennent opaques pour une concentration en ytterbium supérieure à 3 mol% et celles co-dopées $\text{Cr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ à partir de 2 mol%. La diminution de la transparence est due d'une part au mélange de phases et d'autre part à la limite d'insertion de Yb^{3+} dans la phase cristallisée. La synthèse en phase solide du composé $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ co-dopé $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ a montré une ségrégation des ions Yb^{3+} et donc des phases avec des indices différents. Des essais de coulée de verre ZYLAG afin d'éviter la ségrégation de Yb^{3+} lors de la vitrocéramisation ont échoué.

Les études par diffraction RX et microscopie électronique à transmission ont permis de décrire la vitrocéramique contenant la phase X. Des tests d'affinement ont montré la répartition statique du Zr et La sur un même site cationique dans la phase X. Des relations structurales entre les différentes mailles monoclinique C et orthorhombique F avec la maille cubique ReO_3 ont été établies.

L'étude en spectroscopie Raman a montré que les verres de fluorozirconate $\text{ZrF}_4\text{-LaF}_3$ sont dominés par une bande large vers 630 cm^{-1} typique des polyèdres $[\text{ZrF}_n]$ connectés par des sommets.

L'étude par dynamique moléculaire nous a permis de préciser le rôle des constituants dans les verres. À partir des composés cristallisés, nous avons testé et validé les paramètres de potentiel des atomes. Ces paramètres ont été appliqués pour simuler la structure du verre ZLAG et de la phase X. Une comparaison des résultats avec ceux d'une étude RMN ^{19}F antérieure a montré que le pourcentage de fluors pontants diminue quand on passe du verre à la vitrocéramique, en accord avec les résultats de dynamique moléculaire. Pour les verres ZLAG dopés $x\text{Yb}^{3+}$, il semble que YbF_3 ne puisse, au contraire de LaF_3 , jouer le rôle de modificateur indispensable de la stabilité thermique, ce qui expliquerait la tendance à la cristallisation lors de la coulée.

L'étude par FLN des distributions de sites des ions Eu^{3+} dans le verre et la vitrocéramique a montré deux types de sites dans chacune de ces deux matrices. Nous avons déterminé qu'une partie des ions Eu^{3+} rentre dans la phase cristalline X. Les sites de ces ions deviennent plus symétriques, passant d'une symétrie basse (C_{2v} ou moins) à C_{4v} (ou C_4) en accord avec la symétrie quasi tétragonale déterminée pour la phase X. À partir de l'évolution du champ cristallin avec l'énergie d'excitation, nous avons déduit les rôles joués par la terre rare agissant soit comme intermédiaire ou comme modificateur. L'étude des déclins de luminescence du niveau $^5\text{D}_0$ a mis en évidence un mécanisme de transfert d'énergie entre les ions Eu^{3+} des deux types de sites.

L'étude spectroscopique des verres et vitrocéramiques dopés Cr^{3+} a souligné que les spectres d'absorption présentent un phénomène d'antirésonance de Fano. Nous avons traité les spectres par deux méthodes (Neuhauser et Fano). La méthode de Neuhauser semble la plus correcte car elle permet de retrouver la forme exacte des bandes. La prise en compte de la constante de couplage spin-orbite montre un bon accord entre les niveaux d'énergie calculées et expérimentales. La luminescence par down-shifting a été observée dans les verres ZLAG et ZBLA co-dopés $x\text{Cr}^{3+}\text{-yYb}^{3+}$ après excitation dans le bleu vers 450 nm ; une émission à vers 980 nm a été obtenue.

Les mesures sur les verres ZBLA et ZLAG et les vitrocéramiques ZLAG mono-dopés $x\text{Tm}^{3+}$ et co-dopés $0,75\text{Tm}^{3+}\text{-xYb}^{3+}$ ont mis en évidence le mécanisme de down-conversion par un transfert d'énergie après excitation dans le bleu. Ces transferts s'effectuent principalement à partir des transitions $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ et $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ de Tm^{3+} (émission à 794 nm –

conversion d'un photon bleu en un photon proche-IR) mais aussi à partir des transitions $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ et $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ de Tm^{3+} (émission à 650 nm – conversion d'un photon bleu en un photon rouge). Dans les verres ZLAG co-dopés $Tm^{3+}-Yb^{3+}$, nous avons observé un processus de relaxation croisée entre deux ions Tm^{3+} qui semble disparaître quand on ajoute les ions Yb^{3+} . La limite d'efficacité de transfert d'énergie $Tm^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ à 794 nm semble être la même dans les deux matrices ZLAG et ZBLA, de l'ordre de 65% par contre on atteint des taux de transfert importants dans les verres ZLAG avec des concentrations plus faibles en Yb^{3+} . Dans le cas des vitrocéramiques ZLAG, la durée de vie des émissions à 650 nm et 794 nm sont plus longues que dans les verres indiquant un transfert $Tm^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ moins efficace.

La luminescence par down-conversion sur les verres ZBLA co-dopés $0,5Pr^{3+}-xYb^{3+}$ a été testée après un pompage à 440 nm; des émissions à environ 980 nm ont été obtenues. Une comparaison avec la matrice ZLAG a été présentée. L'efficacité du transfert d'énergie $Pr^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ est estimée à 86% pour les verres ZBLA contre 92% pour les verres ZLAG avec un co-dopage $0,5Pr^{3+}-10Yb^{3+}$.

Quel que soit le co-dopage ($Tm^{3+}-Yb^{3+}$ ou $Pr^{3+}-Yb^{3+}$), l'efficacité de transfert est meilleure dans un verre ZLAG que dans un verre ZBLA. Quand la concentration en Yb^{3+} augmente, un phénomène de réabsorption de l'ion Yb^{3+} est observé dans tous les verres étudiés, à l'exception du verre ZLAG $0,5Pr^{3+}-xYb^{3+}$. Ceci rend la conversion de fréquence moins efficace.

Jusqu'à maintenant, les matériaux cristallins convertisseurs de fréquence sont principalement sous forme de poudre, ce qui limite leur utilisation à cause de la diffusion. La capacité de produire le verre et la vitrocéramique ZLAG, sous forme de couche mince guidante, ouvre la voie au développement de nouvelles cellules solaires plus efficaces, avec l'apport de l'optique intégrée. De plus, la couche mince peut également jouer le rôle de couche anti-reflet afin de réduire les réflexions à l'interface air-couche de conversion.

Ces résultats encourageants, du point de vue des matériaux étudiés en luminescence, nous invitent à poursuivre les travaux selon plusieurs axes : tests de conversion des couches de down-converter avec simulateur solaire (on remplace une excitation monochromatique par le spectre solaire) et élaboration de couches minces par la technique PVD (Physical Vapor Deposition).

ANNEXES

ANNEXE I: Valeurs calculées des niveaux d'énergie de Cr^{3+}

Tableau I: Niveaux d'énergie calculées avec et sans couplage S.O (méthode de Fano et Neuhauser) dans les verres ZBLA et PZG avec 0,5 mol % en Cr^{3+} .

	PZG :0.5Cr ³⁺				ZBLA :0.5Cr ³⁺				mult
O _h	E _{cal} (sans S.O)		E _{cal} (avec S.O) _{λ=75}		E _{cal} (sans S.O)		E _{cal} (avec S.O) _{λ=75}		
	Fano	Neuhausen	Fano	Neuhausen	Fano	Neuhausen	Fano	Neuhausen	
⁴ A _{2g} (⁴ F)	0	0	0	0	0	0	0	0	(4)
⁴ T _{2g} (⁴ F)	15130	15020	14476	14646	14810	14820	14643	14649	(4)
			15041	14931			14721	14731	(2)
			15076	14986			14784	14794	(4)
			15088	15036			14847	14857	(2)
² E _g (² G)	14583	14827	15188	15215	15014	15015	15207	15211	(4)
² T _{1g} (² G)	15289	15545	15378	15549	15808	15806	15791	15789	(4)
			15443	15641			15886	15884	(2)
² T _{2g} (² G)	21619	21922	21541	21790	22122	22125	21912	21914	(2)
			21599	21791			21939	21941	(4)
⁴ T _{1g} (⁴ F)	22177	22116	22177	22141	22183	22185	22220	22221	(4)
			22243	22209			22293	22293	(4)
			22253	22211			22314	22315	(2)
			22265	22302			22436	22438	(2)
² A _{1g} (² G)	27314	27425	27331	17442	27297	27311	27316	27330	(2)
² T _{1g} (² P)	29613	29749	29582	29717	29752	29762	29721	29730	(2)
			29633	29769			29773	29783	(4)
² T _{1g} (² H)	30143	30296	30015	30167	30377	30383	30245	30251	(2)
			30207	30359			30442	30448	(4)
² E _g (² H)	31851	32035	31855	32036	32123	32130	32126	32133	(4)
⁴ T _{1g} (⁴ P)	34477	34373	34417	34335	34501	34500	34463	34462	(4)
			34463	34368			34481	34481	(2)
			34483	34382			34521	34519	(2)
			34498	34399			34536	34535	(4)
² T _{1g} (² H)	35126	35321	35142	35322	35632	35630	35625	35624	(2)
			35246	35418			35723	35722	(4)
² T _{2g} (² H)	40688	40970	40683	40970	41667	41653	41668	41654	(4)
			40705	40983			41692	41678	(2)
² A _{2g} (² F)	42334	42665	42344	42675	43637	43611	43647	43621	(2)
² T _{2g} (² D _a)	44859	44899	44807	44847	44753	44770	44702	44719	(2)
			44912	44952			44806	44823	(4)
² T _{2g} (² F)	46782	46910	46693	46817	47034	47040	46921	46928	(2)
			46851	46981			47114	47119	(4)
² E _g (² D _a)	49920	50189	49933	50202	50780	50772	50793	50785	(4)

$^2T_{1g}(^2F)$	52567	52754	52506	52694	53320	53310	53261	53252	(2)
			52615	52801			53366	53356	(4)
$^2E_g(^2D)$	68058	68339	68006	68359	68600	68609	68621	68629	(4)
$^2T_{2g}(^2D)$	68044	68503	68080	68468	69580	69557	69547	69524	(4)
			68165	68623			69693	69670	(2)

Tableau 2: Niveaux d'énergie calculées avec et sans couplage S.O (méthode de Fano et Neuhauser) dans le verre et la vitrocéramique ZLAG avec 0,5 mol % en Cr^{3+} .

	ZLAG :0.5Cr ³⁺				ZLAG (VC) :0.5Cr ³⁺				mult
O _h	E _{cal} (sans S.O)		E _{cal} (avec S.O) _{λ=75}		E _{cal} (sans S.O)		E _{cal} (avec S.O) _{λ=75}		
	Fano	Neuhausen	Fano	Neuhausen	Fano	Neuhausen	Fano	Neuhausen	
⁴ A _{2g} (⁴ F)	0	0		0	0	0	0	0	(4)
⁴ T _{2g} (⁴ F)	14510	14410		14321	14030	13980	13941	13891	(2)
				14338			13977	13929	(4)
				14397			14030	13982	(4)
				14455			14079	14030	(2)
² E _g (² G)	-	15120		15211	15138	15164	15199	15221	(4)
² T _{1g} (² G)	-	15885		15861	15948	15965	15919	15936	(4)
				15955			16015	16032	(2)
² T _{2g} (² G)	-	22196		21457	22143	22169	21167	21082	(2)
				21500			21205	21118	(4)
⁴ T _{1g} (⁴ F)	21621	21596		21655	21297	21206	21364	21273	(4)
				21707			21422	21330	(2)
				22216			22151	22173	(4)
				22375			22305	22325	(2)
² A _{1g} (² G)	-	27057		27075	26651	26640	26670	26659	(2)
² T _{1g} (² P)	-	29452		29420	29111	29084	29079	29053	(2)
				29472			29132	29105	(4)
² T _{1g} (² H)	-	30061		29928	29774	29740	29638	29604	(2)
				30124			29837	29803	(4)
² E _g (² H)	-	31832		31829	31537	31510	31534	31505	(4)
⁴ T _{1g} (⁴ P)	33609	33589		33569	33213	33064	33189	33042	(2)
				33578			33190	33044	(4)
				33610			33242	33093	(2)
				33630			33263	33115	(4)
² T _{1g} (² H)	-	35184		35170	34986	34920	34968	34902	(2)
				35260			35060	34993	(4)
² T _{2g} (² H)	-	41072		41073	41025	40924	41016	40915	(4)
				41097			41073	40969	(2)
² A _{2g} (² F)	-	42997		43007	43211	43080	43220	43089	(2)
² T _{2g} (² D)	-	44049		43998	43376	43295	43327	43245	(2)

				44102			43429	43348	(4)
$^2T_{2g}(^2F)$	-	46361		46249	45958	45862	45829	45735	(2)
				46440			46045	45949	(4)
$^2E_g(^2D)$	-	50008		50022	49760	49635	49774	49648	(4)
$^2T_{1g}(^2F)$	-	52410		52352	52181	52029	52124	51972	(2)
				52456			52226	52074	(4)
$^2E_g(^2D)$	-	67777		67797	67246	67140	67265	67160	(4)
$^2T_{2g}(^2D)$	-	68654		68622	68655	68490	68625	68460	(4)
				68768			68763	68599	(2)

Tableau 3: Niveaux d'énergie calculées avec et sans couplage S.O (méthode de Fano et Neuhauser) dans les verres ZLAG avec 0,1 et 1 mol % en Cr^{3+} .

	ZLAG :0.1Cr ³⁺				ZLAG :1 Cr ³⁺				mult
O _h	E _{cal} (sans S.O)		E _{cal} (avec S.O)λ=75		E _{cal} (sans S.O)		E _{cal} (avec S.O)λ=75		
	Fano	Neuhausen	Fano	Neuhausen	Fano	Neuhausen	Fano	Neuhausen	
⁴ A _{2g} (⁴ F)	0	0	0	0	0	0	0	0	(4)
⁴ T _{2g} (⁴ F)	14620	14470	14517	14381	14460	14320	14371	14231	(2)
			14531	14391			14385	14257	(4)
			14599	14455			14446	14311	(4)
			14660	14514			14504	14367	(2)
² E _g (² G)	15077	15108	15203	15207	15142	15159	15235	15237	(4)
² T _{1g} (² G)	15772	15861	15753	15838	15893	15945	15869	15920	(4)
			15844	15932			15962	16015	(2)
² T _{2g} (² G)	22186	22192	21439	21484	22234	22226	21472	21436	(2)
			21481	21528			21514	21477	(4)
⁴ T _{1g} (⁴ F)	21565	21623	21618	21681	21606	21573	21664	21635	(4)
			21660	21732			21714	21689	(2)
			22205	22215			22253	22243	(4)
			22363	22374			22411	22401	(2)
² A _{1g} (² G)	27314	27118	27330	27135	27143	26977	27160	26995	(2)
² T _{1g} (² P)	29592	29495	29560	29463	29517	29409	29485	29377	(2)
			29612	29515			29537	29430	(4)
² T _{1g} (² H)	30132	30092	30002	29959	30113	30042	29981	29908	(2)
			30192	30154			30175	30105	(4)
² E _g (² H)	31909	31863	31903	31860	31890	31813	31886	31810	(4)
⁴ T _{1g} (⁴ P)	33515	33621	33501	33602	33594	33582	33575	33560	(4)
			33521	33613			33586	33565	(2)
			33525	33640			33612	33606	(2)
			33549	33661			33634	33626	(4)
² T _{1g} (² H)	35053	35185	35042	35172	35201	35224	35187	35209	(2)
			35127	35261			35276	35300	(4)

${}^2T_{2g}({}^2H)$	40600	41023	40602	41026	41032	41207	41035	41204	(2)
			40613	41044			41053	41241	(4)
${}^2A_{2g}({}^2F)$	42274	42898	42284	42908	42903	43237	42913	43247	(2)
${}^2T_{2g}({}^2D)$	44344	44141	44292	44091	44153	43936	44102	43886	(2)
			44397	44194			44206	43989	(4)
${}^2T_{2g}({}^2F)$	46424	46403	46330	46294	46419	46352	46310	46233	(2)
			46495	46481			46496	46434	(4)
${}^2E_g({}^2D)$	49683	49994	49696	50007	50003	50095	50016	50108	(4)
${}^2T_{1g}({}^2F)$	52068	52394	52008	52336	52395	52511	52336	52454	(2)
			52115	52441			52441	52557	(4)
${}^2E_g({}^2D)$	67818	67825	67837	67845	67861	67781	67881	67801	(4)
${}^2T_{2g}({}^2D)$	67959	68575	67923	68542	68597	68891	68563	68859	(4)
			68078	68689			68711	69002	(2)

I. Théorie de Judd-Ofelt.

I.1 Forces de transition dipolaire électrique

Les forces de transition dipolaire électrique S_{Exp}^{DE} exprimées en cm^2 sont déterminées expérimentalement à partir du spectre d'absorption à température ambiante pour toutes transitions provenant du niveau fondamental, en utilisant l'équation 1 :

$$S_{Exp}^{DE} = \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 e^2 \lambda N_0} n \left(\frac{3}{n^2+2} \right)^2 \int \sigma(\lambda) d\lambda \quad \text{Equation.1}$$

- h constante de Planck ($h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}^{-1}$),
- c vitesse de la lumière dans le vide ($2.9978 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$),
- e charge de l'électron ($e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$),
- n indice de réfraction à la longueur d'onde de la transition λ ,
- J nombre quantique de l'état fondamental,
- N_0 nombre d'ions par cm^3 ,
- $\sigma(\lambda)$ section efficace d'absorption. L'intégrale de cette section est déterminée par le calcul des aires des pics attribués aux différentes transitions.

I.2 Forces des transitions dipolaires magnétiques

Les forces des transitions dipolaires magnétiques S_{Exp}^{DM} sont définies par la relation suivante:

$$S_{EXP}^{DM} = \left(\frac{h}{4\pi mc} \right)^2 |\langle J || L + 2S || J' \rangle|^2 \quad \text{Equation.2}$$

avec $|\langle J || L + 2S || J' \rangle|$ l'élément de matrice réduit de l'opérateur $L + 2S$ qui dépend uniquement de l'ion de terre rare et de la transition $|J\rangle \rightarrow |J'\rangle$ considérée.

Les forces s'expriment en théorie comme suit:

$$S_{théo}^{DM}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle \alpha J || U^t || \alpha' J' \rangle|^2 \quad \text{Equation.3}$$

où $\langle \alpha J || U^t || \alpha' J' \rangle$ sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel $|| U^t ||$ de rang t (t=2, 4, 6). Ces éléments de matrice sont répertoriés dans la littérature et sont des constantes indépendantes de la matrice hôte; ils dépendent uniquement de la terre rare et ils ont été calculés par W.T. Carnall et al. [1] pour différentes ions de terre rare et par Weber [2] pour l'ion Er^{3+} . Pour notre cas, nous avons utilisé les éléments de matrice calculés par W.T. Carnall et al. [3] pour l'ion Pr^{3+} dans la matrice LaF_3 (**Tableau 1**).

Les paramètres de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 sont déterminés par une procédure d'ajustement par la méthode de moindre carrée, en minimisant soit l'écart entre les forces de transitions expérimentales et calculées. La qualité de l'ajustement est mesurée par le coefficient δ défini par:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (S_{exp} - S_{cal})^2}{N - P}} \quad \text{Equation.4}$$

- S_{exp} - S_{cal} représente l'écart entre les valeurs des forces mesurée et calculée pour une même transition radiative.
- N est le nombre de transitions et P désigne le nombre de paramètres de calcul.

Dans notre cas, la valeur de P est égale à 3.

Tableau 1: Éléments de matrice réduits.

Transition	U^2	U^4	U^6
3P_2	0,0000490	0,0362454	0,1354723
$^1I_6 + ^3P_1$	0,0092665	0,2223722	0,0239125
3P_0	0,0000000	0,1727307	0,0000000
1D_2	0,0026555	0,0170270	0,0520223
1G_4	0,0012209	0,0071521	0,0266525
$^3F_3 + ^3F_4$	0,0841703	0,3969252	1,183175
$^3F_2 + ^3H_6$	0,5090148	0,4361776	0,2571963
3H_5	0,1094873	0,2017042	0,6109343
1I_6	0,0092665	0,0517020	0,0239125
3P_1	0,0000000	0,1706738	0,0000000
3F_4	0,0187214	0,0500268	0,4849207
3F_3	0,0654489	0,3468984	0,6982543
3F_2	0,5089083	0,4032063	0,1177126
3H_6	0,0001065	0,0329713	0,1394837

I.3 Probabilité d'émission spontanée

Les probabilités d'émission radiative dipolaire électrique (A_{DE}) et dipolaire magnétique (A_{DM}) sont définies selon M. Czaja [4] comme suit:

$$A_{DE}(J' \rightarrow J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J' + 1)} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9\lambda^3} S_{DE}^{cal}(J' \rightarrow J) \quad \text{Equation.5}$$

$$A_{DM}(J' \rightarrow J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J' + 1)} \frac{n^3}{\lambda^3} S_{DM}^{cal}(J' \rightarrow J) \quad \text{Equation.6}$$

La probabilité d'émission spontanée $A_{tot}(J \rightarrow J')$ s'écrit en fonction des forces de transition dipolaire électrique et dipolaire magnétique S_{DE} et S_{DM} de la façon suivante [4]:

$$A_{tot}(J \rightarrow J') = A_{DE} + A_{DM} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{DE} + n^3 S_{DM} \right] \quad \text{Equation.7}$$

I.4 Durée de vie radiative

Comme on l'a déjà mentionné, la connaissance des paramètres de Judd-Ofelt permet de déterminer les caractéristiques des ions de terre rare dans une matrice. En effet, la durée de vie radiative d'un niveau émetteur d'un ion terre rare donné peut être calculée suivant les relations:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{tot}(J \rightarrow J')} \quad \text{Equation.8}$$

$$\tau_{rad,J'}(J' \rightarrow J) = \frac{1}{A_{tot}} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{DE}(J' \rightarrow J) + A_{DM}(J' \rightarrow J)} \quad \text{Equation.9}$$

I.5 Rapport de branchement

Le rapport de branchement $\beta(J' \rightarrow J)$ entre un niveau J donné et un niveau J' spécifique situé en dessous du niveau J s'écrit de la forme:

$$\beta'(J' \rightarrow J) = \frac{A_{tot}(J' \rightarrow J)}{\sum A_{tot}(J' \rightarrow J)} = A_{tot}(J' \rightarrow J) \tau_r \quad \text{Equation.10}$$

Ce rapport est une mesure de l'intensité relative de la raie considérée. Plus β_{JJ} est grand, plus la probabilité de la transition correspondante est élevée. Ce rapport s'exprime en pourcentage et la somme des rapports de branchement calculés pour un niveau est égale à 100%.

I.6 Détermination des paramètres spectroscopiques

I.6.1 Calcul des aires et des forces de transitions

Afin de déterminer les forces de transition expérimentales, on doit connaître l'intégrale de la section efficace d'absorption de l'ion de terre rare. Pour cela, on calcule l'aire sous la courbe pour chaque transition et donc pour chaque bande d'absorption (**Figures 58_chapitre IV**).

L'analyse des spectres d'absorption de Pr^{3+} montre la présence de plusieurs pics qui sont associés aux transitions électroniques du niveau fondamental $^3\text{H}_4$ du praséodyme vers les

autres niveaux d'énergies supérieures. L'intensité et la position de ces transitions sont similaires avec celles de travaux déjà publiés [5–7]. Comme on le voit sur les spectres d'absorption, plusieurs transitions se recouvrent entre elles telles que: (3F_2 , 3H_6), (3F_4 , 3F_3) et (3P_0 , 3P_1 , 1I_6 , 3P_2). Pour ce dernier recouvrement, les transitions 3P_1 et 1I_6 sont notamment difficiles à séparer. C'est pour cela que nous nous sommes intéressés à l'influence de la séparation des différentes transitions sur les paramètres de Judd-Ofelt.

Pour la transition $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$, la transition est isolée ; le calcul de l'intégrale se fait donc directement par le calcul de l'aire sous la bande d'absorption correspondante.

Les **Tableau 2** à **4** donnent les longueurs d'onde moyennes et les aires calculées, les forces de transition expérimentales et les forces de transition dipolaires électriques théoriques pour les verres ZLAG, ZLAG-5B et la VC ZLAG

Tableau 2: Longueurs d'onde moyennes et aires calculées des transitions du verre ZLAG.

Transition	λ (nm)	$\int \sigma_a d\lambda$ (10^{-20} cm.nm)	S_{Theo} (10^{-20} cm ²)	S_{Exp}^{DE} (10^{-20} cm ²)
$^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	442	18,14	0,8	2,8
$^3H_4 \rightarrow ^3P_1 + ^1I_6$	463	11	1,5	1,6
$^3H_4 \rightarrow ^1I_6$	461	3,1	0,4	0,5
$^3H_4 \rightarrow ^3P_1$	466	7,9	1	1,2
$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$	479	5,9	1	0,8
$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	588	7,1	0,4	1
$^3H_4 \rightarrow ^3F_4 + ^3F_3$	1493	185,51	8,7	8,7
$^3H_4 \rightarrow ^3F_4$	1448	50,6	3,1	2,4
$^3H_4 \rightarrow ^3F_3$	1538	134,8	6	6,1
$^3H_4 \rightarrow ^3F_2 + ^3H_6$	2090	145,6	3,8	3,8
$^3H_4 \rightarrow ^3F_2$	1945	91	3,2	3,3
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	2236	22,7	1	0,7

Tableau 3: Longueurs d'ondes moyennes et aires calculées des transitions du verre ZLAG-5B.

Transition	λ (nm)	$\int \sigma_a d\lambda$ (10^{-20} cm. nm)	S_{Theo} (10^{-20} cm ²)	S_{Exp}^{DE} (10^{-20} cm ²)
$^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	442	20	0,9	3,1
$^3H_4 \rightarrow ^3P_1 + ^1I_6$	461	12,4	1,7	1,9
$^3H_4 \rightarrow ^1I_6$	456	4,2	0,5	0,6
$^3H_4 \rightarrow ^3P_1$	466	8,2	1	1,2
$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$	479	7	1	1
$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	587	7,2	0,5	0,9
$^3H_4 \rightarrow ^3F_4 + ^3F_3$	1493	210,2	9,9	9,8
$^3H_4 \rightarrow ^3F_4$	1448	65	3,6	3,1
$^3H_4 \rightarrow ^3F_3$	1538	145,2	6,8	6,6
$^3H_4 \rightarrow ^3F_2 + ^3H_6$	2090	134,1	4,5	4,5
$^3H_4 \rightarrow ^3F_2$	1945	90,2	3,2	3,2
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	2236	43,9	1,1	1,4

Tableau 4: Longueurs d'onde moyennes et aires calculées des transitions de la vitrocéramique ZLAG.

Transition	λ (nm)	$\int \sigma_a d\lambda$ (10^{-20} cm. nm)	S_{Theo} (10^{-20} cm ²)	S_{Exp}^{DE} (10^{-20} cm ²)
$^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	442	19,2	1	3
$^3H_4 \rightarrow ^3P_1 + ^1I_6$	463	10,7	1,4	1,6
$^3H_4 \rightarrow ^1I_6$	461	4,4	0,3	0,7
$^3H_4 \rightarrow ^3P_1$	466	6,3	0,6	0,9
$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$	479	5,3	0,6	0,8
$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	588	6,5	0,4	0,8
$^3H_4 \rightarrow ^3F_4 + ^3F_3$	1498	205,1	9,6	9,6
$^3H_4 \rightarrow ^3F_4$	1448	73,3	3,6	3,5
$^3H_4 \rightarrow ^3F_3$	1549	131,8	6,1	5,9
$^3H_4 \rightarrow ^3F_2 + ^3H_6$	2032	60,7	2,1	2,1
$^3H_4 \rightarrow ^3F_2$	1962	50,8	1,8	1,8
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	2102	9,9	1,1	0,3

Remarque : Dans notre calcul, on ne tient pas compte des transitions $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ et $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$ car elles ne sont pas observées.

I.6.2 Calcul des paramètres de Judd-Ofelt

Quand on effectue l'ajustement par la méthode des moindres carrés, deux cas peuvent se présenter: soit on inclut une transition ou non.

➤ Influence des transitions prises en compte lors du calcul

Le **Tableau 5** donne les valeurs de Ω_i obtenues dans les différents cas, c'est-à-dire les cas pour lesquels les transitions sont séparées ou non. On constate que l'introduction de la transition $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ dans le calcul implique une augmentation de Ω_2 et de la valeur de l'écart type δ dans les trois systèmes étudiés (verres ZLAG, ZLAG-5B et vitrocéramique ZLAG). Par contre, lorsque le nombre de transitions prises en compte diminue, par exemple quand on n'introduit pas les transitions $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$, 1I_6 (dissociées ou non), on observe une légère diminution des valeurs de Ω_2 , et même des valeurs négatives dans certains cas. Il faut donc considérer au moins quatre transitions lors de l'ajustement, $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ non comprise.

Tableau 5: Paramètres de Judd-Ofelt calculés en fonction des transitions incluses dans l'ajustement

Transitions		Niveaux inclus					
$^3H_4 \rightarrow ^3P_2$				X			X
$^3H_4 \rightarrow ^3P_1 + ^1I_6$			X	X			
$^3H_4 \rightarrow ^1I_6$						X	X
$^3H_4 \rightarrow ^3P_1$						X	X
$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$		X	X	X	X	X	X
$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$		X	X	X	X	X	X
$^3H_4 \rightarrow ^3F_4 + ^3F_3$		X	X	X			
$^3H_4 \rightarrow ^3F_4$					X	X	X
$^3H_4 \rightarrow ^3F_3$					X	X	X
$^3H_4 \rightarrow ^3F_2 + ^3H_6$		X	X	X			
$^3H_4 \rightarrow ^3F_2$					X	X	X
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$					X	X	X
V ZLAG	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	0,50	-0,37	0,22	0,07	0,003	0,63
	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	4,75	6,00	4,90	6,58	6,68	5,58
	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	5,73	5,38	5,91	5,10	5,07	5,81
	$\delta (10^{-20} \text{ cm}^2)$	0,46	0,38	1,26	0,41	0,32	0,92
VC ZLAG	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	-3,15	-4,11	-3,52	-1,18	-1,65	-1,03
	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	4,44	5,79	4,71	4,09	4,73	3,67
	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	6,87	6,49	7,02	6,62	5,43	7,15
	$\delta (10^{-20} \text{ cm}^2)$	0,34	0,32	1,23	0,79	0,40	0,92
V ZLAG-5B	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	0,62	-0,18	0,45	-0,22	-0,42	0,24
	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	5,84	6,97	5,79	6,52	6,80	5,66
	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	6,34	6,01	6,59	6,19	6,10	6,88
	$\delta (10^{-20} \text{ cm}^2)$	0,42	0,35	1,33	0,32	0,26	0,94

➤ Influence de la dessommation

Afin d'étudier l'influence des transitions prises en compte lors du calcul, la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ a été exclue. La séparation des transitions ($^3\text{P}_1$, $^1\text{I}_6$) et ($^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_4$) entraîne une légère stabilisation dans les trois systèmes, due aux éléments de matrices dipolaires électriques qui sont très faibles (**Tableau 6**). La séparation des transitions ($^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$) entraîne également une stabilisation du système, et on observe une légère variation de Ω_2 , car la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$ possède une valeur de U^2 très supérieure par rapport aux autres transitions. Cette étude montre que les valeurs de δ pour tous les cas sont minimales et légèrement sensibles à la séparation des transitions ($^3\text{P}_1$, $^1\text{I}_6$), ($^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$) et ($^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_4$).

Tableau 6: Effet de la séparation des transitions sur les paramètres de Judd-Ofelt.

Transitions		Niveaux inclus									
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$											
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6$			X	X	X		X				
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{I}_6$						X		X	X	X	
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$						X		X	X	X	
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_3$		X	X	X		X		X			
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$					X		X		X	X	X
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_3$					X		X		X	X	X
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2 + ^3\text{H}_6$		X	X		X	X			X		
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$				X			X	X		X	X
$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$				X			X	X		X	X
Verre ZLAG	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	0,50	-0,37	0,46	-0,85	-0,25	-0,01	0,58	-0,83	-0,34	-0,22
	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	4,75	6,00	6,00	6,71	5,81	6,69	5,83	6,69	6,56	6,40
	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	5,73	5,38	5,29	5,16	5,43	5,06	5,34	5,17	5,35	5,41
	$\delta (10^{-20} \text{ cm}^2)$	0,46	0,38	0,33	0,33	0,30	0,35	0,29	0,34	0,54	0,70
		Cas1		Cas2				Cas3			
VC ZLAG	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	-3,15	-4,11	-2,46	-3,72	-3,64	-2,06	-2,01	-3,31	-1,65	-1,18
	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	4,44	5,79	5,82	5,29	5,13	5,30	5,20	4,70	4,73	4,09
	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	6,87	6,49	6,29	6,53	6,68	6,26	6,46	6,71	5,43	6,62
	$\delta (10^{-20} \text{ cm}^2)$	0,34	0,32	0,50	0,32	0,26	0,46	0,44	0,25	0,40	0,79
Verre ZLAG-5B	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	0,62	-0,18	-0,54	-0,25	0,11	-0,64	-0,24	-0,05	-0,42	-0,22
	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	5,84	6,97	6,95	7,11	6,65	7,10	6,53	6,83	6,80	6,52
	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	6,34	6,01	6,07	5,91	6,13	6,02	6,19	6,01	6,10	6,19
	$\delta (10^{-20} \text{ cm}^2)$	0,42	0,35	0,33	0,29	0,27	0,30	0,28	0,25	0,26	0,32

Comme que nous avons obtenu des valeurs négatives de Ω_2 pour le verre ZLAG-5B et la vitrocéramique ZLAG, nous avons limité le calcul des rapports de branchement et des durées de vie au verre ZLAG. Les trois cas sont rassemblés dans le **Tableau 7**. Des valeurs proches sont obtenues pour les cas étudiés.

Tableau 7: Différents jeux de paramètres phénoménologiques calculés pour le verre ZLAG.

Cas	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$
1	0,50	4,75	5,73
2	0,46	6,00	5,29
3	0,58	5,83	5,34

I.6.3 Rapport de branchement

Les rapports de branchement et les durées de vie des niveaux émetteurs, calculés pour les trois cas sont rassemblés dans le **Tableau 8**.

Tableau 8: Rapports de branchements et durée de vies calculés à partir de la méthode de Judd-Ofelt.

Niveau excité	Niveau final	Rapport de branchement (%)			Moyenne %	λ_{em} (nm)
		Cas 1	Cas 2	Cas 3		
3P_0	$\rightarrow ^1D_2$	0	0	0	0	2587
	$\rightarrow ^1G_4$	3	3,2	3,1	3,1	924
	$\rightarrow ^3F_4$	11,8	12,5	12,3	12,2	728
	$\rightarrow ^3F_3$	0	0	0	0	706
	$\rightarrow ^3F_2$	5	3,9	4,9	4,6	643
	$\rightarrow ^3H_6$	16	12,4	12,7	13,7	617
	$\rightarrow ^3H_5$	0	0	0	0	544
	$\rightarrow ^3H_4$	64,3	68,1	67	66,5	489
Durée de vie (μs)		40,2	33,8	34,2	36,1	

REFERENCES

- [1] W.T. Carnall, P.R. Fields, B.G. Wybourne, Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+} , *The Journal of Chemical Physics*, 42 (1965) 3797–3806.
- [2] M.J. Weber, Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er^{3+} in LaF_3 , *Physical Review*, 157 (1967) 262–272.
- [3] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF_3 , *Argonne National Laboratory*, (1977).
- [4] M. Czaja, S. Bodył, J. Gabryś-Pisarska, Z. Mazurak, Applications of Judd–Ofelt theory to praseodymium and samarium ions in phosphate glass, *Optical Materials*, 31 (2009) 1898–1901.
- [5] M. Olivier, Guides d’ondes ZBLA dopés Praséodyme réalisés par échange ionique pour émission dans le visible. Thèse de doctorat, Université Rennes 1, 2012.
- [6] J.L. Adam, W.A. Sibley, Optical transitions of Pr^{3+} ions in fluorozirconate glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 76 (1985) 267–279.
- [7] J.A. Medeiros Neto, D.W. Hewak, H. Tate, Application of a modified Judd–Ofelt theory to praseodymium-doped fluoride glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 183 (1995) 201–207.

PUBLICATIONS



Downconversion in Pr^{3+} – Yb^{3+} co-doped ZBLA fluoride glasses

O. Maalej^{a,b}, B. Boulard^{a,*}, B. Dieudonné^{a,1}, M. Ferrari^c, M. Dammak^d, M. Dammak^b

^a Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR CNRS 6283, Université du Maine, Av. O. Messiaen, 72085 Le Mans cedex 09, France

^b Laboratoire de Chimie Inorganique, Université de Sfax, Faculté des Sciences de Sfax, BP 1171, 3000 Sfax, Tunisia

^c Institute of Photonics and Nanotechnology (CNR), CSMFO Lab., Via alla Cascata 56/C Povo, 38123 Trento, Italy

^d Laboratoire de Physique Appliquée, Groupe des Matériaux Luminescents, Université de Sfax, Faculté des Sciences de Sfax, BP 1171, 3000 Sfax, Tunisia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 July 2014

Received in revised form

17 December 2014

Accepted 8 January 2015

Available online 16 January 2015

Keywords:

Fluoride

Glass

Rare earth

Luminescence

Downconversion

ABSTRACT

Fluorozirconate ZBLA glasses with molar composition 57ZrF_4 – 34BaF_2 – 5LaF_3 – 4AlF_3 – 0.5PrF_3 – $x\text{YbF}_3$ (from $x=0$ to 10) were synthesized to evaluate the rate of the conversion of visible photons into infrared photons. The emission spectra in the near infrared (NIR) at 950–1100 nm and the luminescence decays in the visible and NIR indicate an energy transfer from Pr^{3+} to Yb^{3+} upon blue excitation of Pr^{3+} at 440 nm. The energy transfer efficiency increases with Yb^{3+} concentration to reach 86% with 0.5Pr^{3+} – 10Yb^{3+} co-doping (in mol%). However, the quenching of the Yb^{3+} emission strongly reduces the efficiency of the downconversion process: the decay time values decrease from 600 μs ($x=0.5$ mol%) to 85 μs ($x=10$ mol%).

© 2015 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Photovoltaic (PV) solar energy conversion systems (or solar cells) based on the direct conversion of sun energy into electricity [1] are the most widely used power system. These devices suffer of very low conversion efficiency; only the photons with energy close to the semiconductor's bandgap can be profitably absorbed by the solar cells [2]. The theoretical maximum energy conversion efficiency of classical solar cells is limited to 30%; this is known as the Shockley–Queisser limit [3]. The best absorption band is around 800–1100 nm for a silicon-PV [4]; low energy photons go through the cell without being absorbed, therefore without generating electron–hole pairs. High energy photons are absorbed, but the excited electrons undergo a rapid thermalization losing part of their energy as heat. Recently, downconversion (DC) process which converts one blue photon into two near infrared (NIR) photons has been described with the following rare earth ions pairs RE^{3+} – Yb^{3+} ($\text{RE}=\text{Pr}$ [5–12], Tb [5,13–16] and Tm [5,17]). Indeed, the emission of Yb^{3+} around 1000 nm can be absorbed by silicon solar cell without any losses due to its single excited state ($^2\text{F}_{5/2}$), close to the silicon bandgap (1.05 eV). Owing to the broad absorption band of Pr^{3+} in the blue and possible resonant energy transfer to Yb^{3+} , the Pr^{3+} – Yb^{3+} couple is of special interest.

* Corresponding author. Tel.: +33 2 43 83 33 70; fax: +33 2 43 83 35 06.

E-mail address: brigitte.boulard@univ-lemans.fr (B. Boulard).

¹ Present address: Institut de Chimie de la Matière Condensée, UPR CNRS 9048, 87 Av. du docteur Schweitzer, 33608 Pessac, France.

The choice of host material is also important for the efficiency of the DC process, both by influencing the distribution of the RE ions, as well as by the maximum phonon energy of the lattice. Low phonon energy reduces multiphonon relaxation for RE^{3+} excited states and thus impacts the energy transfer (ET) process. Another important property of the host is its acceptance of large concentration of RE ions. DC studies with Pr^{3+} – Yb^{3+} couples using fluoride glasses [11,12], oxyfluoride glass and glass–ceramics [5,10], fluoride crystals [6–8] and core-shell nanoparticles [18] have been reported. But to the best of our knowledge, DC in Pr^{3+} – Yb^{3+} co-doped ZBLA glass has not yet been tested. Actually, ZBLA glass presents one of the highest thermal stability among fluoride glasses, a large transparency window as all fluoride hosts (from 0.2 to 7 μm) and a low phonon energy ($\sim 580\text{ cm}^{-1}$) [19]. Other stable fluoride glasses have been considered for DC: this is the case of fluorindate glass (InF_3) that presents a lower phonon energy ($\sim 500\text{ cm}^{-1}$) [12] but the solubility of Yb^{3+} is limited to 3 mol% in this glass which is quite low in comparison to the doping level used in fluoride crystals for DC (> 10 mol%) [6,7]. It appears interesting to see the effect of the phonon energy on the energy transfer process in the fluoride glasses. Moreover, it will be possible to compare the energy transfer efficiency of fluoride glasses and crystals on a larger Yb^{3+} concentration range, since the solubility of Yb^{3+} in ZBLA glass can reach 10 mol%.

In this paper, we report on the fabrication and NIR emission around 980 nm of Yb^{3+} via DC process in Pr^{3+} – Yb^{3+} co-doped fluoride glass ZBLA under blue excitation. The results are compared with those reported for other fluoride glasses and single crystals.

2. Experimental

RE doping of the base ZBLA glass ($57\text{ZrF}_4\text{-}34\text{BaF}_2\text{-}5\text{LaF}_3\text{-}4\text{AlF}_3$) was achieved by substitution of LaF_3 by REF_3 and by addition of REF_3 for total doping higher than 5 mol%. Thus, two series of glasses were fabricated by the melt-quenching technique with the following compositions (in mol%):

- series 1: $57\text{ZrF}_4\text{-}34\text{BaF}_2\text{-}(5-x)\text{LaF}_3\text{-}4\text{AlF}_3\text{-}0.5\text{PrF}_3\text{-}x\text{YbF}_3$ ($x=0, 1, 2, 3$ and 4.5)
series 2: $57\text{ZrF}_4\text{-}34\text{BaF}_2\text{-}4\text{AlF}_3\text{-}0.5\text{PrF}_3\text{-}x\text{YbF}_3$ ($x=6, 8$ and 10).

The fluoride components (purity > 99.9%) for a total of 5 g were mixed and melted at 875°C for 10 min in a dry glove box ($\text{H}_2\text{O}=1$ ppm) under inert atmosphere (argon). The temperature was shortly taken to 900°C (5 min) in order to minimize the losses of ZrF_4 , the melt was then poured onto a preheated (220°C) brass mold. All the samples were polished for optical measurements.

We used several techniques for the characterizations of the samples. The vitreous state was checked by X-Ray powder diffraction (XRD) with a Philips diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ as the radiation source. The thermal properties were determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC SETARAM 92) under nitrogen atmosphere with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. The refractive index was measured at 633 nm by using the prism coupling technique (METRICON model 2010/M apparatus). The absorption spectra were obtained from a PerkinElmer Lambda 1050. Photoluminescence (PL) and decay time measurements were performed in the visible and NIR using a spectrofluorimeter (FLS920 Edinburgh Instruments Ltd.) with a xenon lamp as excitation source. All the measurements were carried out at room temperature.

3. Results and discussion

3.1. Thermal and optical properties

Table 1 gathers the thermal and optical data for $0.5\text{Pr}^{3+}\text{-}x\text{Yb}^{3+}$ co-doped ZBLA glasses. The thermal stability (ΔT) decreases with the Yb^{3+} concentration. However, no crystallization was detected in the XRD pattern of the samples even for high RE doping. The dependence of vitreous transition temperature (T_g) and of refractive index with Yb^{3+} concentration presented on Fig. 1 are different for the two series of glasses. T_g increases for $x \geq \sim 5$ mol% of Yb^{3+} while it remains nearly the same at lower concentrations. This is related to the modifier content (i.e. BaF_2) which is constant in the series 1 but decreases in the series 2 when Yb^{3+} is added to the base ZBLA composition. Regarding the refractive index, a linear decrease is observed up to 4.5 mol% of Yb^{3+} followed by a slight increase. The decrease in the series 1 is due to the lower refractive index of YbF_3 compared with that of LaF_3 .

Table 1

Thermal and optical data for co-doped $0.5\text{Pr}^{3+}\text{-}x\text{Yb}^{3+}$ ZBLA glasses: vitreous transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_x), stability criteria ($\Delta T=T_x-T_g$) and refractive index n at 633 nm. The accuracy is $\pm 1^\circ\text{C}$ for the temperatures and ± 0.0005 for the refractive index n .

x (mol%)	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_x ($^\circ\text{C}$)	ΔT ($^\circ\text{C}$)	$n@633$ nm
0	319	397	78	1.5161
1	320	394	74	1.5151
2	321	390	69	1.5147
3	321	382	61	1.5134
4.5	320	392	72	1.5129
6	321	388	67	1.5132
8	331	394	63	1.5136
10	335	399	64	1.5136

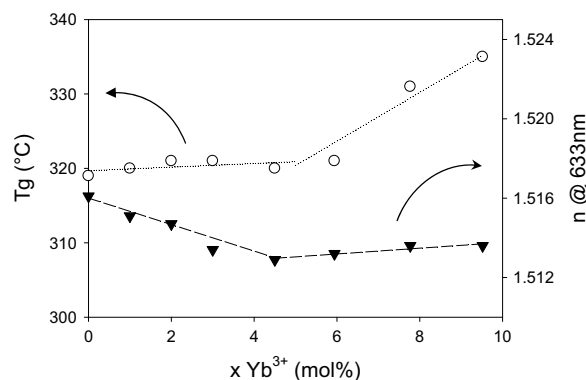


Fig. 1. Vitreous transition temperature T_g and refractive index n @ 633 nm as function of Yb^{3+} concentration for $0.5\text{Pr}^{3+}\text{-}x\text{Yb}^{3+}$ co-doped glasses. The dots lines represent visual guides.

(1.5238 and 1.5346 respectively at 633 nm, estimated from Sellmeier formula [20]).

3.2. Absorption spectra

The absorption spectrum obtained for the $0.5\text{Pr}^{3+}\text{-}1\text{Yb}^{3+}$ co-doped glass, as well as the terrestrial solar spectrum (AM1.5) [21] is shown in Fig. 2a. The absorption band centered at 978 nm in the NIR is due to Yb^{3+} ions. The linear variation of absorption coefficient of this band with Yb^{3+} concentration is verified in Fig. 2b, except for the glass with 10 mol% Yb^{3+} . Relatively strong absorption bands of Pr^{3+} are observed in the blue at 443, 466 and 478 nm and a weak one in the red at 587 nm. The blue absorption of Pr^{3+} is helpful to absorb photons, which are not effectively used by silicon solar cells. The assignments for the different bands are given in Fig. 2a.

3.3. Downconversion luminescence

Fig. 3 illustrates the schematic energy level diagrams of Pr^{3+} and Yb^{3+} ions and the possible ET processes involved in the downconversion mechanism as discussed in [10,22]. Two IR photons can be obtained upon absorption of one blue photon via two sequential resonant ET steps from Pr^{3+} to Yb^{3+} : Pr^{3+} ($^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{G}_4$); Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) and Pr^{3+} ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$); Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$).

Fig. 4 presents the PL spectra in the visible range of $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ co-doped ZBLA glass under 440 nm excitation. The shape of the spectra is the same whatever the Yb^{3+} concentration. The observed emission bands have been assigned to the $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (478 nm), $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ (540 nm), $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (606 nm) and $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ (634 nm) transitions of Pr^{3+} . The NIR luminescence spectra recorded under the same excitation are shown on Fig. 5. The spectrum obtained for the Pr^{3+} single-doped sample is dominated by the band at 910 nm which is ascribed to $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$ transition. The weak band centered at 1014 nm is attributed to $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ transition [10]. The band at 976 nm is due to undesirable Er^{3+} impurity as shown by the comparison of the spectrum with the one of a glass fabricated with fluorides of higher purity (not available in our laboratory). With the addition of Yb^{3+} , a typical band centered at 978 nm along with a shoulder at 1000 nm and assigned to the $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ transition of Yb^{3+} appears while the intensity of the emission band of Pr^{3+} at 910 nm decreases down to zero when Yb^{3+} reaches 6 mol%. These observations demonstrate the occurrence of the first ET from Pr^{3+} to Yb^{3+} : Pr^{3+} ($^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{G}_4$); Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$). For low Yb^{3+} concentrations, there is a competition between the radiative desexcitation of $^3\text{P}_0$ level and ET. The profile of the Yb^{3+} emission band changes as the main emission peak at 978 nm tends to decrease with Yb^{3+} concentration. This is explained by the Yb^{3+} reabsorption process [8,23]. We also noticed a shift of the

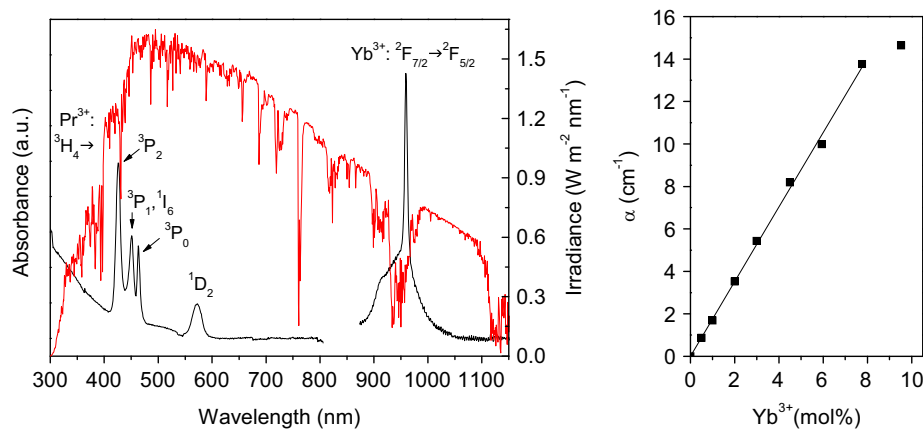


Fig. 2. (a) Absorption spectrum for the 0.5Pr³⁺-1Yb³⁺ co-doped ZBLA glass and terrestrial solar spectrum (AM1.5) [20]; (b) evolution of the Yb³⁺: ²F_{7/2} → ²F_{5/2} absorption coefficient α as function of the Yb³⁺ concentration: the slope gives the absorption cross section of Yb³⁺: $\sigma_{\text{abs}} = 1.06 \pm 0.02 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$.

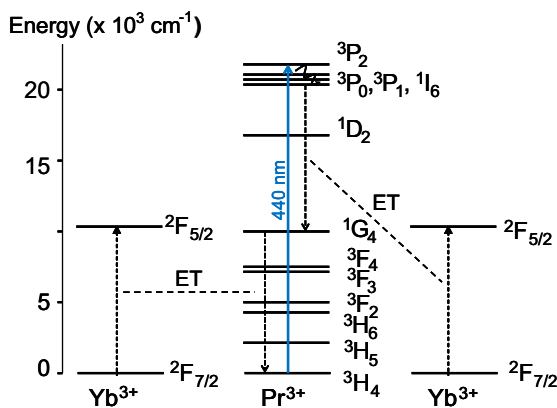


Fig. 3. Schematic energy level diagram of Pr³⁺ and Yb³⁺ ions explaining the energy transfer process between the dopants.

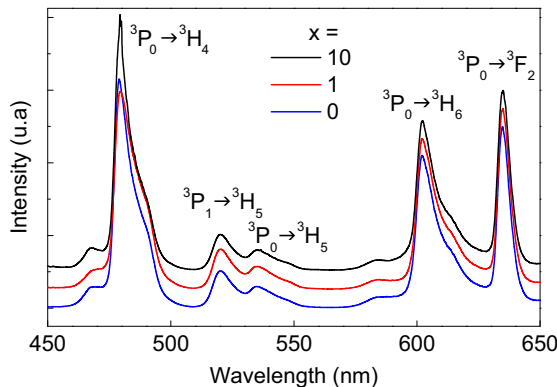


Fig. 4. Photoluminescence spectra under 440 nm excitation of 0.5Pr³⁺-xYb³⁺ co-doped ZBLA glasses as function of Yb³⁺ content. The spectra are normalized at the maximum of ³P₀ → ⁴H₃ band.

shoulder to the lower energy side for the sample containing 10 mol% Yb³⁺, due either to the Yb³⁺ reabsorption process or to the contribution of the ¹G₄ → ³H₄ transition of Pr³⁺ located at 1014 nm. This last effect may be explained by the back ET process from the ²F_{5/2} level of Yb³⁺ to the ¹G₄ level of Pr³⁺ [12].

Time resolved measurements have been performed to obtain the decay times and to calculate the efficiency of ET from Pr³⁺ to Yb³⁺. Fig. 6 shows the decay curves of ³P₀ level of Pr³⁺ monitored at 478 nm as a function of Yb³⁺ concentration under 440 nm excitation. The decay is almost single exponential up to 4.5 mol% and obviously non single exponential for higher Yb³⁺ doping due

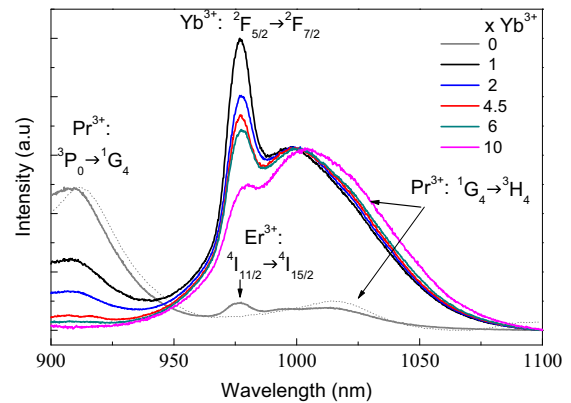


Fig. 5. Photoluminescence spectra in the NIR for glasses ZBLA: 0.5Pr³⁺-xYb³⁺ under 440 nm excitation. The dashed spectrum corresponds to a ZBLA: 0.5 Pr³⁺ glass sample which is not polluted by Er³⁺ impurity. The spectra of the co-doped glasses are normalized to illustrate the effect of photon reabsorption.

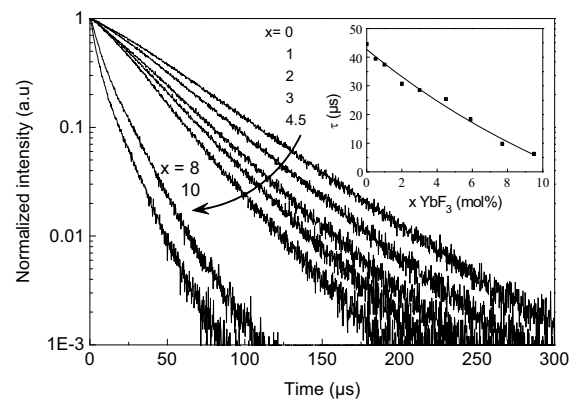


Fig. 6. Decay curves corresponding to the ³P₀ state of Pr³⁺ ions monitored at 478 nm under 440 nm excitation for different Yb³⁺ concentrations. The inset shows the dependence of the average decay time τ as a function of the Yb³⁺ concentration.

to the DC process. The average decay time is obtained from the integrated decay curves. As shown in the inset of Fig. 6, it decreases with Yb³⁺ concentration due to the occurrence of energy transfer from Pr³⁺ to Yb³⁺ ions. The energy transfer efficiency (ETE) is calculated using the following equation:

$$\text{ETE} = 1 - \frac{\tau_{\text{Pr-xYb}}}{\tau_{\text{Pr}}}$$

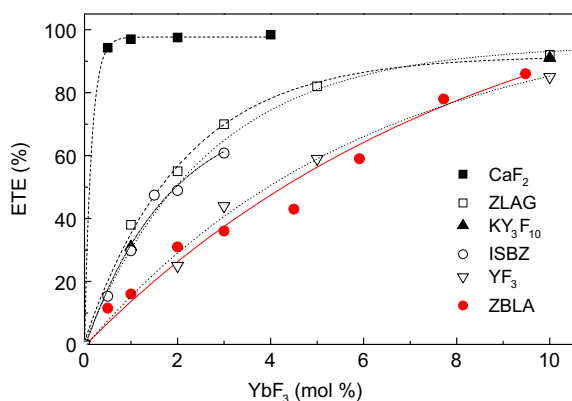


Fig. 7. Comparison of energy transfer efficiencies with Yb^{3+} concentration for different $0.5\text{Pr}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ co-doped hosts: ZBLA (this work), ZLAG [11] and ISBZ [12] fluoride glasses, crystalline CaF_2 [8], KY_3F_{10} [7] and YF_3 [6].

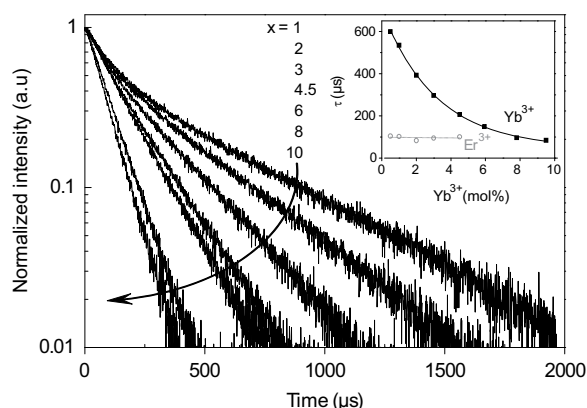


Fig. 8. Luminescence decay of the $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ emission at 978 nm in $\text{Pr}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ co-doped ZBLA glasses excited at 440 nm. The non single exponential decay at low Yb^{3+} content is due to the presence of Er^{3+} impurities. The inset shows the dependence of the decay times τ as function of Yb^{3+} concentration.

where $\tau_{\text{Pr}-x\text{Yb}}$ and $\tau_{\text{Pr}}=44.6\ \mu\text{s}$ are the average decay times with and without Yb^{3+} doping respectively. As shown in Fig. 7, the ETE increases up to 86% for 10 mol% Yb^{3+} . The evolution of ETE is comparable to the case of YF_3 (crystalline powder, [6]) but is lower in comparison to other fluoride glasses, i.e. fluorozirconate ZLAG ($70\text{ZrF}_4-24\text{LaF}_3-0.5\text{AlF}_3-6\text{GaF}_3$ in mol%) [11] and fluorindate ISBZ ($40\text{InF}_3-20\text{SrF}_2-20\text{BaF}_2-20\text{ZnF}_2$ in mol%) [12], and fluoride single crystals, i.e. KY_3F_{10} [7] and CaF_2 [8]. The very high ETE observed in CaF_2 even at low Yb^{3+} doping (less than 1 mol%) is due to the formation of $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ clusters [8]. Although a random and homogeneous distribution of dopants is expected in fluoride glass, the Yb^{3+} concentration in the ZBLA glass has to be larger than in ZLAG and ISBZ glasses to get short distances between Pr^{3+} and Yb^{3+} . This study underlines the remarkable properties of the ZLAG glass in view of the high RE solubility and efficient ET.

The total quantum efficiency QE is usually defined as the ratio of the photons emitted to the photons absorbed. Of course, it increases with the ET efficiency but it is affected by the concentration quenching of Yb^{3+} that is likely to occur with the use of high Yb^{3+} concentrations. In order to study this phenomenon, the luminescence decay of the $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ was recorded at 978 nm with excitation at 440 nm. The result is plotted on Fig. 8. The decay can be fitted with a double exponential up to 4.5 mol% Yb^{3+} and with a single exponential at higher concentration. The dependence of the decay times with Yb^{3+} concentration is shown in the inset of Fig. 8. The fastest and nearly constant decay time ($\sim 100\ \mu\text{s}$) is attributed to the Er^{3+} impurity. The other one which

rapidly decreases with Yb^{3+} concentration is ascribed to ${}^2\text{F}_{5/2}$ level of Yb^{3+} ; the decay time value are 600 μs and 85 μs for 0.5 mol% and 10 mol% of Yb^{3+} respectively. Beside concentration quenching, back transfer from Yb^{3+} to Pr^{3+} can also explain the decrease of Yb^{3+} decay time with Yb^{3+} concentration [12].

4. Conclusion

$0.5\text{Pr}^{3+}-x\text{Yb}^{3+}$ ZBLA glasses were prepared with x from 0 to 10 mol% and characterized. The photoluminescence emission in the visible and NIR, decay time of the $\text{Pr}^{3+}: {}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ and $\text{Yb}^{3+}: {}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ transitions were measured under blue excitation at 440 nm as a function of the Yb^{3+} concentration. Energy transfer from Pr^{3+} to Yb^{3+} was demonstrated in the ZBLA glass and the maximum efficiency for the first step of DC process was estimated to be 86% for 10 mol% of Yb^{3+} . However the process was found less efficient than in other fluoride hosts (lanthanum fluorozirconate and fluorindate glasses, KY_3F_{10} single crystal) although RE dopants are supposed to be randomly distributed.

Acknowledgments

We are grateful to Jean-Luc Adam and Virginie Nazabal (Sciences Chimiques Rennes -Equipe Verres et Céramiques, Université de Rennes) for making available their spectroscopic facilities, and Melinda Olivier for her help in lifetime measurements.

References

- [1] Y. Xu, X. Zhang, S. Dai, Bo Fan, H. Ma, J. Adam, J. Ren, G. Chen, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 13056.
- [2] H.J. Queisser, W. Shockley (1293-60), Sol. Energy 5 (1961) 34.
- [3] W. Shockley, H.J. Queisser, J. Appl. Phys. 32 (1961) 510.
- [4] T. Trupke, M.A. Green, P.J. Würfel, J. Appl. Phys. 92 (3) (2002) 1668.
- [5] G. Lakshminarayana, J. Qiu, J. Alloy. Compd. 481 (2009) 582.
- [6] L. Aarts, B. van der Ende, M.F. Reid, A. Meijerink, Spectrosc. Lett. 43 (5) (2010) 373.
- [7] D. Serrano, A. Braud, J.L. Doualan, P. Camy, A. Benayad, V. Ménard, R. Moncorgé, Opt. Mater. 33 (7) (2010) 1028.
- [8] D. Serrano, A. Braud, J.L. Doualan, P. Camy, R. Moncorgé, J. Opt. Soc. Am. B 28 (2011) 1760.
- [9] H. Lin, X.H. Yan, X.F. Wang, Mater. Sci. Eng. B 176 (2011) 1537.
- [10] Q.J. Chen, W.J. Zhang, X.Y. Huang, G.P. Dong, M.Y. Peng, Q.Y. Zhang, J. Alloy. Compd. 513 (2012) 139.
- [11] B. Dieudonné, B. Boulard, G. Alombert-Goget, A. Chiasera, Y. Gao, S. Kodjikian, M. Ferrari, J. Non-Cryst. Solids 377 (2013) 105.
- [12] L.J. Borrero-González, G. Galleani, D. Manzani, L.A.O. Nunes, S.J.L. Ribeiro, Opt. Mater. 35 (2013) 2085.
- [13] P. Vergeer, T.J.H. Vlucht, M.H.F. Kox, M.I. Den Hertog, J.P.J.M. van der Eerden, A. Meijerink, Phys. Rev. B 71 (2005) 014119.
- [14] G. Alombert-Goget, C. Armellini, S. Berneschi, A. Chiappini, A. Chiasera, M. Ferrari, S. Guddala, E. Moser, S. Pelli, D.N. Rao, G.C. Righini, Opt. Mater. 33 (2) (2010) 227.
- [15] I.A.A. Terra, L.J. Borrero-González, T.R. Figueredo, J.M.P. Almeida, A. C. Hernandez, L.A.O. Nunes, O.L. Malta, J. Lumin. 132 (2012) 1678.
- [16] L. Fu, H. Xia, Y. Dong, S. Li, H. Jiang, B. Chen, IEEE Photonics J. 6 (1) (2014) 2600209.
- [17] H. Lin, S. Zhou, X. Hou, W. Li, Y. Li, H. Teng, T. Jia, IEEE Photonic Technol. Lett. 22 (12) (2010) 866–868.
- [18] W. Zhu, D. Chen, L. Lei, J. Xu, Y. Wang, Nanoscale 6 (2014) 10500.
- [19] V. Nazabal, M. Poulain, M. Olivier, P. Pirasteh, P. Camy, J.L. Doualan, S. Guy, T. Djouama, A. Boutarfaia, J.L. Adam, J. Fluor. Chem. 134 (2012) 18.
- [20] P. McNamara, Mater. Sci. Forum 67–68 (1991) 79–84.
- [21] Standard tables for reference solar spectral irradiances, (<http://www.astm.org/Standards>).
- [22] J.T. van Wijngaarden, S. Scheidelaar, T.J.H. Vlucht, M.F. Reid, A. Meijerink, Phys. Rev. B 81 (2010) 155112.
- [23] S. Dai, J. Yang, L. Wen, L. Hu, Z. Jiang, J. Lumin. 104 (2003) 55.



Site selection spectroscopy in Eu^{3+} -doped lanthanum fluorozirconate glass and glass-ceramic

O. Maalej^{a,b}, M. El Jouad^{c,1}, N. Gaumer^c, S. Chaussedent^c, B. Boulard^{a,*},
M. Dammak Ben Ameer^d, M. Dammak Ben Tijani^b

^a Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR CNRS 6283, Université du Maine, Av. O. Messiaen, 72085 Le Mans cedex 09, France

^b Laboratoire de Chimie Inorganique, Université de Sfax, Faculté des Sciences de Sfax, BP 1171, 3000 Sfax, Tunisia

^c Laboratoire de Photonique d'Angers, Université d'Angers, 2 Bd. Lavoisier, 49045 Angers cedex 01, France

^d Laboratoire de Physique Appliquée, Groupe des Matériaux Luminescents, Université de Sfax, Faculté des Sciences de Sfax, BP 1171, 3000 Sfax, Tunisia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 March 2015

Received in revised form 10 April 2015

Accepted 12 April 2015

Available online 17 April 2015

Keywords:

Europium;

Fluoride glass;

Glass-ceramic;

Fluorescence line narrowing

ABSTRACT

The optical properties of Eu^{3+} -doped glass and transparent glass-ceramic with composition (in mol%) $70.2\text{ZrF}_4\text{--}23.4\text{LaF}_3\text{--}0.6\text{AlF}_3\text{--}5.8\text{GaF}_3$ were investigated by site selective spectroscopy in order to study the effect of ceramization on the symmetry of Eu^{3+} sites. The glass-ceramic obtained after thermal treatment of the glass ZLAG contains a unique crystalline phase of unknown structure. The analysis and comparison of FLN spectra in these materials are presented and different classes of sites are discussed. We found the presence of two main site distributions for Eu^{3+} ions of equivalent symmetry (C_{2v} or lower) in the glass and two sites of different symmetry (C_{2v} or lower and C_{4v} or lower) in the glass-ceramic (GC). The estimated average crystal field strength for glass and GC decreases with the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ energy. The results suggest that the two kinds of sites identified in the glass correspond to Eu^{3+} ions in and out of the former network. Decay-time measurements of 5D_0 level of Eu^{3+} evidenced energy transfer from high and low energy sites and showed an increase of lifetime from the glass to the glass-ceramic.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, much attention has been paid to rare-earth (RE)-doped crystals, glasses and glass-ceramics (GCs) to develop novel optical devices such as solid state lasers [1,2], fiber amplifiers [3–7], optical waveguides [8–12], infrared to visible up-converters [13], and down-converters for solar cells [14]. In this context, fluorozirconate glasses and GCs are among the most investigated host materials because of the ease of fabrication and shaping compared to single crystalline matrices, and possible incorporation of RE active ions with high concentration. Nowadays, three classes of material are used as matrix for solid state devices: glass as ZBLA [10], transparent GC as ZELAG [15] or ZLAG [16] and single crystal as YAG [17,18]. RE activated transparent CG ZLAG is a suitable host for this work because it combines the advantages of crystalline environment for RE^{3+} ions, low phonon energy ($\sim 630\text{ cm}^{-1}$), high optical transparency from mid-UV to mid-IR regions [19] and a relatively weak crystal field (CF) strength compared to that observed in oxide glass because the size of RE ion is comparable to the one of the network former [20]. For these applications, the role of the

local environment of the RE ion is very important because the luminescence properties (inhomogeneous broadening, emission lifetimes ...) are closely related to the structure of glass host and thus depend on the CF experienced by the luminescent ions. This dependence is usually studied using several characterization techniques such as photoluminescence and more recently Fluorescence Line Narrowing (FLN). Several works using the FLN technique have shown that the RE ions occupy well defined sites in the glassy structure [20–22]. Eu^{3+} is generally used as a probe and it is the most studied by FLN mainly because of the large sensitivity of its electronic transitions to change in the local structure [20,23]. Also, this ion has a simple energy level structure with a large energy gap ($\sim 12,000\text{ cm}^{-1}$) between the 7F ground and first excited 5D terms, so that the ground and lowest emitting levels are not split by the crystal field. Therefore it is possible to distinguish and identify different types of site by calculating CF parameters [24]. In comparison to oxide glasses, a narrower inhomogeneous distribution is found in fluoride glasses [25,26]. In the last decade, there has been a controversy about the number of sites or distribution of local environments for the RE ions in fluoride glasses (ZBL, ZBYA, ZBLAN, fluorindate, ...). The different interpretations come from the possible simultaneous excitation of all the Eu^{3+} sites in the glass through the excitation of a broad phonon side band (PSB) associated with the 5D_0 level [20,26–28].

The family of lanthanum fluorozirconate glasses is quite uncommon since it does not contain any divalent or monovalent fluorides. The

* Corresponding author.

E-mail address: brigitte.boulard@univ-lemans.fr (B. Boulard).

¹ Present address: Laboratoire d'Optoélectronique et de Physico-Chimie des Matériaux, Université Ibn Tofail, Faculté des Sciences, BP 133, 14000 Kenitra, Morocco.

absence of these compounds considered as glass-modifier is done to avoid the crystallization of a phase excluding the RE ions. As far as we know, only binary $\text{LaF}_3\text{--ZrF}_4$ composition has been investigated by FLN in this family [25]. The lanthanum fluorozirconate glasses have different thermal stabilities measured by the difference between the temperature of the onset of crystallization and the glass transition temperature ($\Delta T = T_x - T_g$). The binary $\text{LaF}_3\text{--ZrF}_4$ glass exhibits low thermal stability ($\Delta T < 30^\circ\text{C}$) in comparison to ZLAG glass ($\Delta T = 80^\circ\text{C}$) so that only the latter stabilized glass can give a transparent GC by thermal treatment.

The main objective of this work is to study the evolution of the RE ion environment from ZLAG glass to GC. In a first step, the structure and morphology of the GC were investigated by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). In a second step, Eu^{3+} luminescence spectra and time decays were recorded: the FLN analysis was performed in order to obtain more details about the number and symmetry of the Eu^{3+} sites in both glass and GC. Finally a CF analysis was carried out for the Eu^{3+} ion in the two hosts and the results were compared to other fluoride glasses.

2. Experimental section

ZLAG glass (70.2ZrF₄–23.4LaF₃–0.6AlF₃–5.8GaF₃ in mol%) was prepared by the melt quenching method from high purity (99.9%) anhydrous fluorides; the glass doped with 1 mol% Eu^{3+} was obtained by substitution of EuF_3 for LaF_3 . The glass components were well-mixed and then melted in covered platinum crucible at 875°C for 15 min and at 925°C for 5 min in dry box under argon atmosphere. The detail of the synthesis is described elsewhere [16]. A transparent GC was obtained by heat-treatment of the precursor glass at 500°C during 5 h. Finally, the samples were polished for optical measurements.

X-ray powder diffraction (XRD) patterns were recorded at room temperature with a Bragg–Brentano diffractometer (MPD-PRO Panalytical) equipped with a linear detector X' Cellerator using $\text{CuK}\alpha$ radiation in the angular range $8\text{--}60^\circ$ and step size 0.020° in order to verify the amorphous state or crystallization of the samples. High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM, JEOL2100) was used to study the morphology of the GC. A small amount of powder was ultrasonically dispersed in absolute ethanol and one droplet of this suspension was deposited onto a carbon film supported on a copper grid.

The 532 nm line of an Nd-YAG laser (Spectra Physics Quanta Ray), with a pulse width of 6 ns and a repetition rate of 10 Hz, was used for excitation in lifetime and photoluminescence measurements. Fluorescence was focused on the input slit of a Jobin–Yvon THR 1500 spectrometer and detected by a cooled R943-02 Hamamatsu photomultiplier tube (PMT). The PMT was connected to photon counting electronics. Lifetime measurements were performed with a multichannel analyzer Stanford SR430 via a fast amplifier discriminator with a dwell time of 10.24 μs . For FLN measurements a tunable SL4000 Dye laser operating with a mixture of rhodamine 610 (B) and 590 chloride (6G), pumped by an Nd-YAG 532 nm, was used as excitation source. All FLN measurements were performed at 77 K.

3. Results and discussion

3.1. Structural characterization

Fig. 1 shows the XRD patterns of the investigated ZLAG glass and GC materials. The precursor glass is found to be completely amorphous without any diffraction peaks, while the GC presents a unique crystalline phase called 'X' of unknown structure, as can be seen from the photograph of the samples in the inset of Fig. 1. The GC exhibits a low turbidity although it is mainly crystalline. This can be explained by the small refractive index mismatch between the glassy and crystalline phases; the difference of refractive index between the glass and the GC is lower than 0.006. Since the phase 'X' crystallizes from a

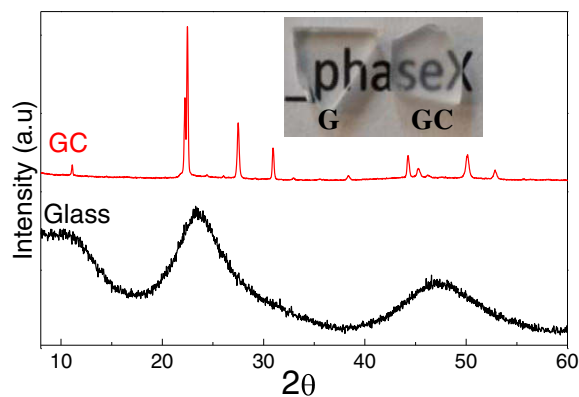


Fig. 1. XRD patterns of ZLAG glass and transparent GC obtained by heat treatment (500°C , 5 h). A photograph of the two samples is given in the inset.

multicomponent glass, its composition is also unknown. However, the Zr/La molar ratio should be close to 3 because we observed by DTA that the phase 'X' transforms at 510°C in $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ (low temperature form) [16]. The $\text{ZrF}_4\text{--REF}_3$ system is characterized by a large non stoichiometry domain when $1 \leq \text{Zr/RE} \leq 4$ [29,30]; the crystal structure of the related phases derives from the cubic ReO_3 -type through cationic ordering (total or partial) and increasing coordination from 6 to 7–9 in order to accommodate the excess anions. According to this, the composition of the phase can be written as $(\text{Zr,RE})\text{F}_{3+x}$ with $0.5 \leq x \leq 0.8$. The evolution of the symmetry of the binary phases is cation-size dependent. Distortion of the initial cubic cell occurs when the difference of size between the Zr^{4+} ($r(\text{Zr}^{4+}) = 0.84 \text{ \AA}$) and RE^{3+} ions increases; for example, YbZrF_7 and $\text{Yb}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{F}_{3.8}$ remain cubic ($r(\text{Yb}^{3+}) = 0.985 \text{ \AA}$) [30] while LaZrF_7 becomes monoclinic [29] and $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ orthorhombic ($r(\text{La}^{3+}) = 1.16 \text{ \AA}$) [31]. We found the XRD pattern of the phase 'X' to be consistent with a monoclinic C-centered unit cell with the following parameters: $a = 5.802(1) \text{ \AA}$, $b = 5.800(1) \text{ \AA}$, $c = 8.549(2) \text{ \AA}$, and $\beta = 109.73(2)^\circ$ (reliability factor $R = 0.0002$).

Fig. 2 presents a typical HRTEM micrograph obtained for a ZLAG GC doped with 1% of Eu^{3+} . The crystal phase morphology resembles to a

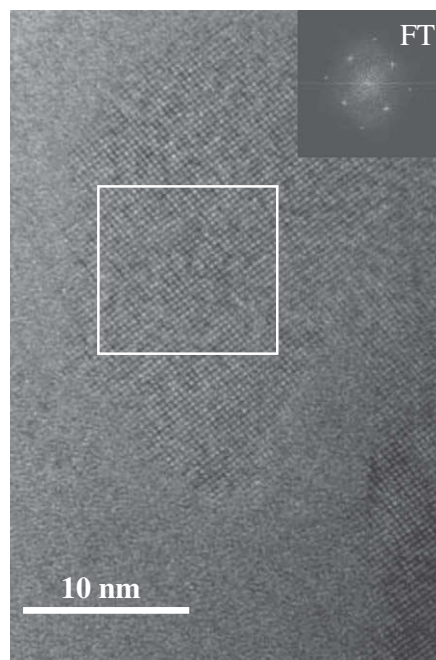


Fig. 2. HRTEM micrograph of the transparent GC resulting from the heat-treatment of precursor ZLAG glass. The Fourier transform (FT) of the framed area in a crystalline zone is shown in the inset.

highly connected sponge structure material with glassy phase packing the sponge holes. The micrograph of the GC is similar to that obtained by Mortier et al. [15] and Dieudonné et al. [16] resulting from a spinodal decomposition. Crystallized zones showing fringes oriented in the same direction [32] as well as glassy zones are present in comparable proportion. The crystal rate of 100% deduced from Differential Scanning Calorimetry owing to the disappearance of the exothermic crystallization peak is obviously overestimated because the result by TEM verified the presence of amorphous zones [16]. Reconstitution of the reciprocal space allowed us to describe the phase 'X' in a face-centered orthorhombic cell by doubling the lattice parameter c . We found the geometric relationship between the two cells and deduced the new cell parameters: $a' = 5.802 \text{ \AA}$, $b' = 5.800 \text{ \AA}$, $c' = 16.094 \text{ \AA}$. With this latter orthorhombic cell, all the diffraction peaks were indexed in the XRD pattern. Since a' and b' parameters are very close, a tetragonal body-centered cell can also be considered (face-centered tetragonal lattice is equivalent to body-centered tetragonal with $a'' = \sqrt{2} a'$). Fig. 3 shows the structural relationship between the cubic ReO_3 , the monoclinic cell and orthorhombic cell ($a \approx a_0$ and $c \approx 4a_0$ with a_0 the parameter of the ReO_3 cubic cell).

3.2. Luminescence spectroscopy

3.2.1. Broad band emission spectra

Luminescence spectra of the ZLAG glass and GC hosts, obtained at 77 K exciting at 532 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ transition) are given in Fig. 4. They consist in a set of inhomogeneously broadened bands due to the diversity of local environments occupied by the RE ions in the glass and GC. The several transitions can be identified with the help of the energy level diagram of Eu^{3+} ions given in the inset of Fig. 4: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (577 nm), $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (585 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (595 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (620 nm). The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition in principle forbidden by the electric-dipole selection rules is present although with relatively low intensity; the appearance of this transition is due to J-J mixing under low site symmetry such as C_s , C_n or C_{nv} . Its bandwidth is the same for ZLAG glass and GC (36 cm^{-1} at half maximum – Table 1) and similar to the one found in fluoride glasses but is much smaller than in oxide glasses (100 cm^{-1} in aluminoborosilicate glass [25], 60 cm^{-1} in niobium tellurite glass [33]). Emission from the $^5\text{D}_1$ level is commonly observed in low phonon energy hosts. The highly resolved structure between 585 and 590 nm is not explained but it has already been observed in ZBLA glass [26]. The band in the range 580–600 nm appears less resolved in the GC in comparison with the glass. This is due to the presence of Eu^{3+} ions both in the vitreous and crystalline zones of the GC. It is well known that the intensity ratio of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2/^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ can measure the distortion from the inversion symmetry of the Eu^{3+} ion local environment [34]. The ratio of the area of the two transitions is given in Table 1. As can be seen

the ratio slightly decreases from glass to GC, indicating more symmetrical sites on average in the GC.

3.2.2. FLN luminescence

In order to obtain more information about the local structure properties and symmetry around RE ions, FLN measurements were performed at 77 K in the glass and GC samples. Different excitation wavelengths around the absorption $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ line were used to select the emission of the different kinds of sites [35,36]. The FLN spectra of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transitions of the Eu^{3+} -doped ZLAG glass and GC samples are shown in Fig. 5a and b. The line narrowing effect is clearly apparent, especially in the 575.6–578.8 nm and 577–578.75 nm excitation range in the glass and the GC, respectively. Out of these ranges, the components of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition can no more be resolved. At first glance, three distinct peaks can be observed in the glass spectra, meaning that the Eu^{3+} ions are located in sites with C_{2v} symmetry or lower. However, the deconvolution of the glass spectra required the use of six Gaussians for excitation wavelength lower than 577.2 nm as shown in Fig. 6a, indicating the existence of two main site contributions. For each site, the surface of the three Gaussians was set equal as well as the width of the two low energy Stark components. The splitting of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ into three peaks, allows us to conclude that the symmetry of the two sites in the glass is C_{2v} or lower. The shape of the GC spectra appears very different from those of the glass, especially for the excitation of the low energy sites: the spectrum obtained for a 578.75 nm excitation has only two peaks, meaning that only some Eu^{3+} ions can occupy sites with tetragonal symmetry in the GC. The splitting of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ into two peaks is consistent with C_4 or C_{4v} , taking into account the restrictions imposed by the presence of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition. The result of the deconvolution for this spectrum is shown in Fig. 6b; the surface of the low energy Stark component was set twice the surface of the high energy Stark component. At higher excitation energy, another site with lower symmetry is also present since more than three peaks are visible. Thus, the Gaussian deconvolution of the GC spectra was performed using five Gaussians as shown in Fig. 6c.

The energies of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ Stark components obtained for the different sites by Gaussian deconvolution of the band are plotted as a function of the excitation energy in Fig. 7. We added the regression lines obtained for each of the sublevels as a guide for the eye. As commonly observed, the total $^7\text{F}_1$ splitting increases with the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ energy. The glass and GC obviously contain two kinds of sites: the $\text{S}_{\text{G}1}$ site exhibits a stronger splitting and is a priori less symmetric than the $\text{S}_{\text{G}2}$ site. The $\text{S}_{\text{G}1}$ site is no more observed when the excitation energy is lower than $17,325 \text{ cm}^{-1}$ because it is masked by the $\text{S}_{\text{G}2}$ site in this energy range.

We observed that the $\text{S}_{\text{GC}1}$ site of the GC is similar to the $\text{S}_{\text{G}1}$ site found in the glass. Thus, this site is attributed to the Eu^{3+} ions in the

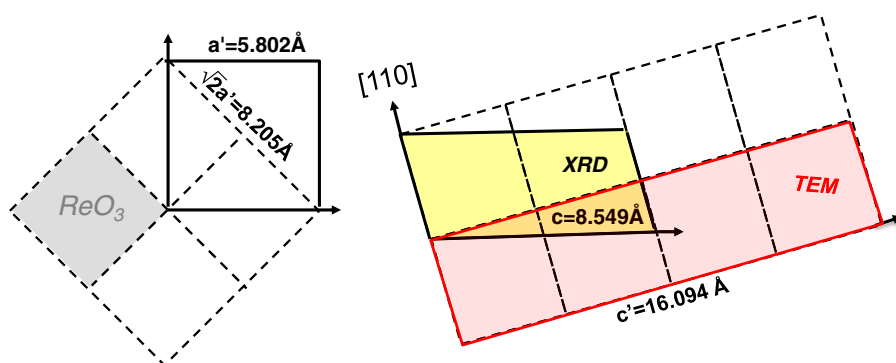


Fig. 3. Structural relationships between the cubic type ReO_3 , monoclinic and orthorhombic unknown phase X (Zr, RE) F_{3+x} .

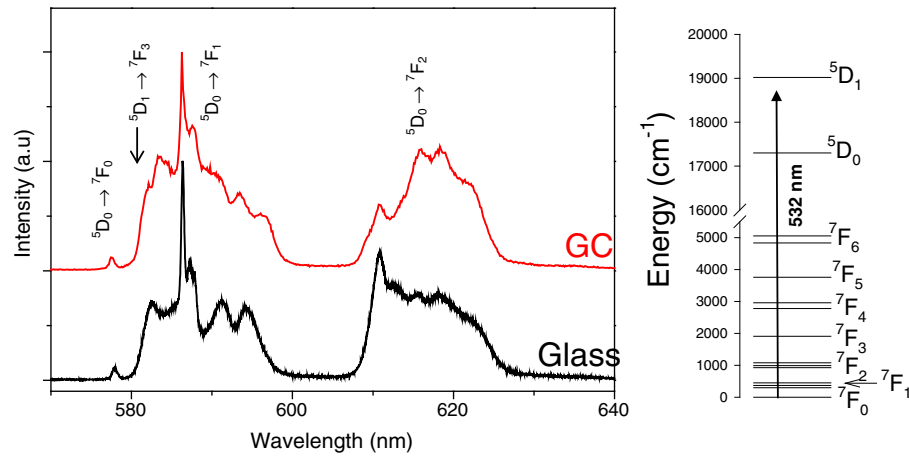


Fig. 4. Left: Photoluminescence spectra of ZLAG: 1 mol% Eu^{3+} glass and GC at 77 K under 532 nm excitation. Right: energy level diagram of Eu^{3+} ion.

vitreous zones of the GC. Consequently, the second and more symmetric S_{GC2} site can be assigned to the Eu^{3+} ions in the crystal phase X of the GC, consistent with the tetragonal symmetry of this phase.

Finally the evolution of the Eu^{3+} environment after ceramization can be described as follows: the most symmetric S_{G2} site changes to an ever more symmetric site, giving the S_{GC2} site in the GC. The consequence is that it does not mask the S_{G1} site anymore, which can be identified as S_{GC1} in the GC. We also compared the Stark energy levels of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition with the ones reported for Eu^{3+} -doped LaF_3 and fluorozirconate crystals: $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ (low and high temperature forms noted respectively LT and HT), $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$, LaZrF_7 [25,31]. In the low energy side of the distribution, HT- $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ gives the best model for the glass S_{G2} site: the La^{3+} point symmetry site is C_2 with a coordination number C.N. = 8. At higher energy, $\text{LaZrF}_7:\text{Eu}^{3+}$ almost matches with the lines that describe the components of the glass site S_{G1} ; the C.N. of LaZrF_7 is also equal to 8 and the symmetry is C_1 . This may confirm that the symmetry of the S_{G1} site is lower than that for the S_{G2} site. On the contrary, the points of the other fluorozirconate crystalline phases $\text{LaZr}_2\text{F}_{11}$, LaF_3 and LT- $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ fall outside the lines.

Our interpretation of the FLN spectra is coherent with the existence of two distributions of site in the ZLAG glass, in disagreement with some published works on ZBLAN glasses [20,28]. In the cited articles, the researchers explain the apparition of extra peaks as due to the simultaneous excitation of a number of sites via the PSB associated with the $^5\text{D}_0$ level. The additional study of the time-resolved $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ luminescence after laser pulse should be performed to reject or confirm this possibility.

3.2.3. Crystal-field calculation

In order to compare the CF strength in the ZLAG glass and GC and other fluoride glasses, we have calculated the B_q^k crystal field parameters. We used a first order approximation and assumed that the splitting of the $^7\text{F}_1$ level depends on the $k = 2$ terms of the second-order CF

potential [37]. An average CF parameter S_2 was obtained using the following equations [23]:

$$S_2 = \sqrt{\frac{1}{5}} \left(B_{20}^2 + 2B_{22}^2 \right) \text{ with } B_{20} = -\frac{5}{3} (\epsilon_{+1} + \epsilon_{-1} - 2\epsilon_0) \text{ and } B_{22} = \frac{5}{\sqrt{6}} (\epsilon_{+1} - \epsilon_{-1}) \quad (1)$$

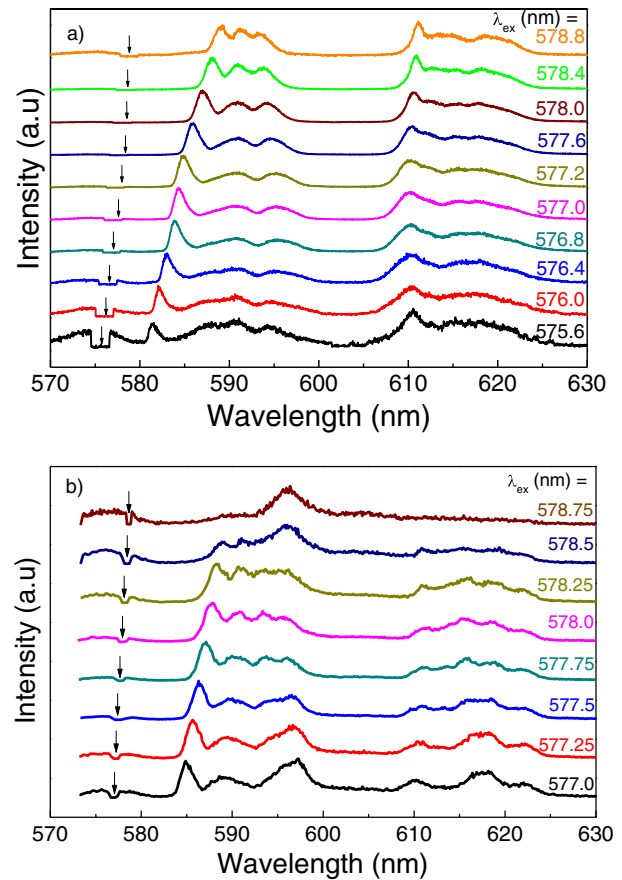


Fig. 5. FLN spectra of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transitions of the Eu^{3+} ions for ZLAG (a) glass and (b) GCs using the excitation wavelength indicated in the figures and marked by an arrow. Measurements were performed at 77 K.

Table 1

Position and bandwidth of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition and relative area ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2/^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) in ZLAG glass and GC and some other glasses. The $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$ band was fitted with a Gaussian function and subtracted from the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ one to estimate the area of this transition.

Material	Ref.	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$		$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2/^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ratio
		λ (cm $^{-1}$)	Width (cm $^{-1}$)	
ZLAG glass	This work	17,303	36	1.3
ZLAG GC	This work	17,314	36	1.0
ZBLAN glass	[24]	~17,310	42	~1
ZL glass	[22]	~17,300	35	~1
ZBYA glass	[17]	17,307	46	1.2

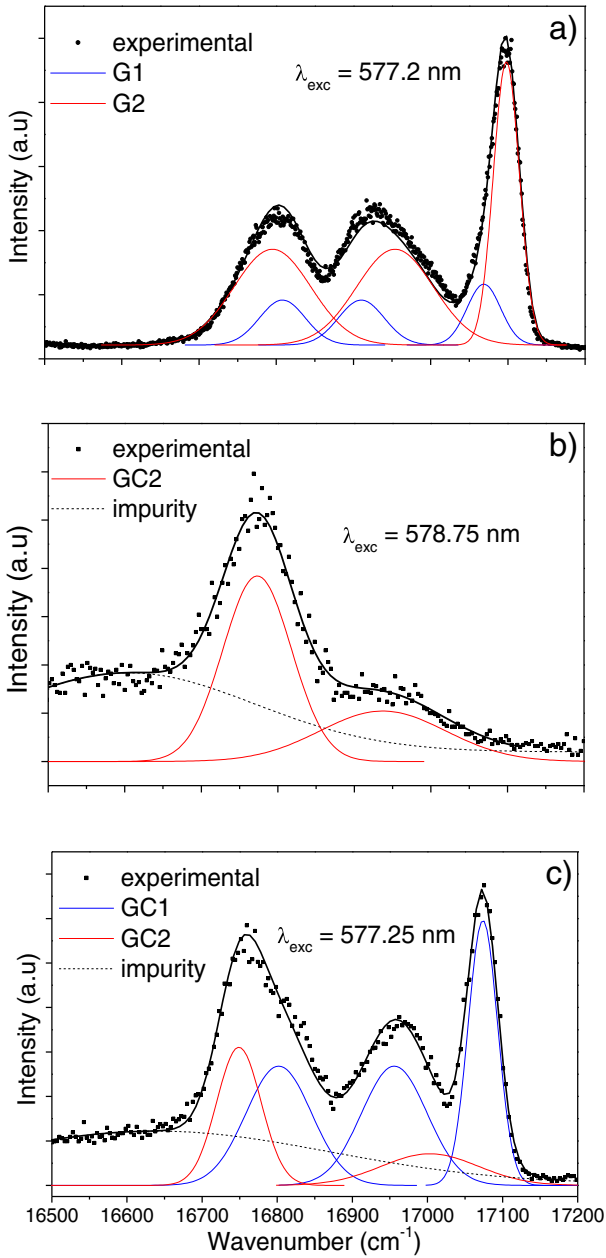


Fig. 6. FLN emission spectra of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ emission profiles exciting selectively within the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ excitation band and Gaussian deconvolution in a) ZLAG glass with excitation at 577.2 nm and b)-c) ZLAG GC with excitation at 577.25 nm and 588.75 nm, respectively. Sums of the Gaussian functions are also included.

where ϵ_0 , ϵ_{+1} and ϵ_{-1} represent the energies of the 7F_1 Stark components (see Fig. 7). Fig. 8 gathers the results for the different sites as a function of the excitation wavelength. It shows also other published S_2 values in different fluoride glasses for comparison [19,25,38,39]. The variation of CF strength parameter (S_2) confirms also the first insight assuming that there are two types of sites in the glass and GC. The CF parameter of the S_{G1} sites increases more rapidly than that for the S_{G2} sites, therefore suggesting a larger variation in local environment for Eu^{3+} in the former case. The variation of CF strength parameter for the S_{G1} site in the glass is similar to one observed for fluoroberyllate glass but with lower values. Concerning the other less symmetric S_{G2} site of the glass, the variation of CF strength parameter is similar to fluorozirconate and fluoroindate glasses. More precisely, the values are comparable to the ones for ZBYA glass but slightly stronger than the values obtained for ZBLAN and fluoroindate. This is consistent

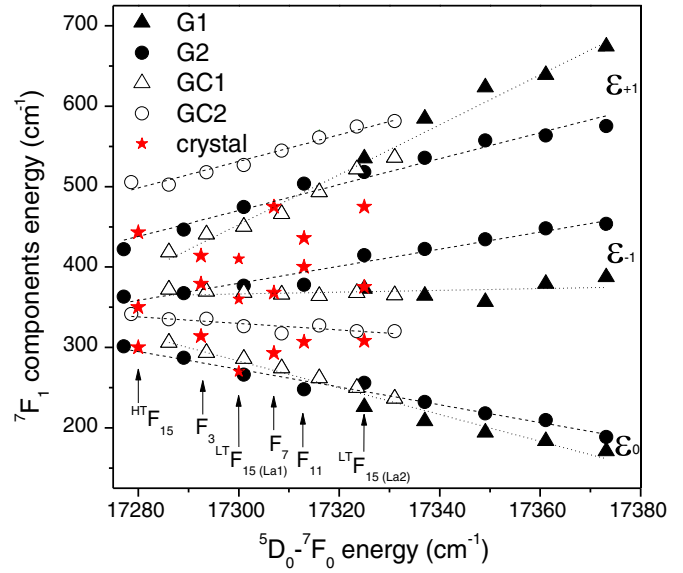


Fig. 7. Energy positions of the 7F_1 Stark components as a function of the excitation wavelength for the different sites in glass (S_{G1} and S_{G2}), GC (S_{GC1} and S_{GC2}) and crystalline compounds: $F_3 = \text{LaF}_3$, $F_7 = \text{LaZrF}_7$, $F_{11} = \text{LaZr}_2\text{F}_{11}$, $F_{15} = \text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ (LT and HT) [22,28]. The dotted lines correspond to the linear regression of the experimental values obtained for each site.

with the rigidity of the glassy network correlated to the vitreous transition temperature ($T_g = 272^\circ\text{C}$, 292°C , 334°C and 403°C for ZBLAN, BIGZnYb, ZBYA and ZLAG glasses, respectively). The different behaviors of the two sites can be understood with regard to the structural role of the RE in the glass. In the fluoroberyllate built of tetrahedral entities like silica, REs act as network modifiers and compete with the network former to get its electrical neutrality because of the large size difference between Be^{2+} and RE^{3+} ions. This feature gives rise to larger variations of the CF strength and therefore to a wider distribution of the environments. In fluorozirconate glasses, REs act as intermediate or glass former because their sizes are comparable to Zr^{4+} [20]. Thus we suggest that the S_{G1} and S_{G2} sites correspond to Eu^{3+} ions in and out of the glass network, respectively. With this assignment, we can understand why the S_{G1} sites remain after ceramization since glass modifier increases stability against crystallization.

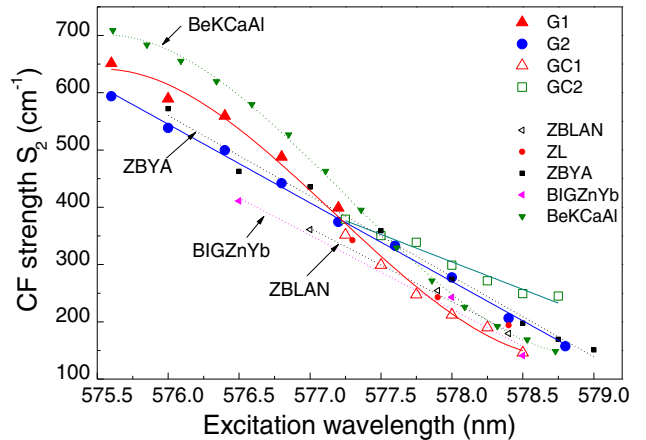


Fig. 8. CF strength as a function of the excitation wavelength for the different sites observed in ZLAG glass and GC and for some other fluoride glasses (fluorozirconates = ZBLAN, ZL and ZBYA, fluoroindate = BIGZnYb and fluoroberyllate = BeKCaAl [22,34,35]). The straight lines (solid = ZLAG, dots = other glasses) correspond to the linear regression of the experimental values of S_2 except for BeKCaAl and S_{G1} - S_{GC1} sites of ZLAG.

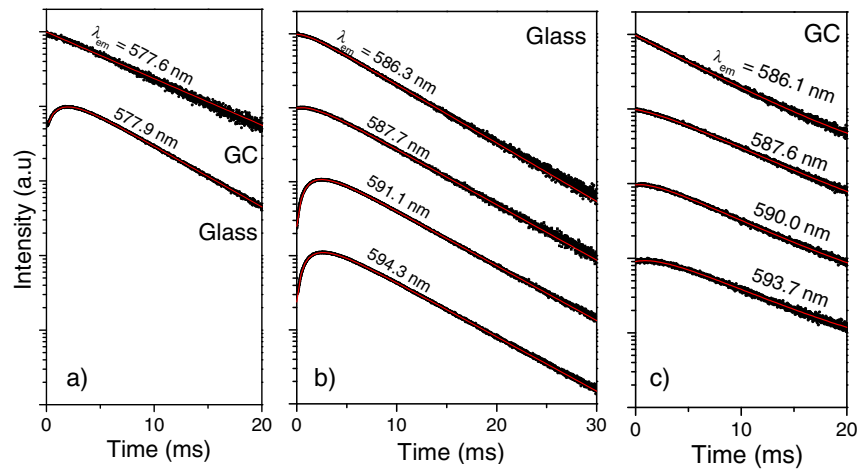


Fig. 9. Decay curves at 77 K for the glass and GC samples after excitation at 532 nm for a) $^5D_0-^7F_0$, b) and c) $^5D_0-^7F_1$ emissions. The experimental data are shown as bold circles and the fitted curves according to Eq. (2) are shown as solid lines.

3.2.4. Lifetime

We performed the measurements under broad excitation at 532 nm collecting at different wavelengths. Fig. 9 shows the decay curves for $^5D_0-^7F_0$ and $^5D_0-^7F_1$ emission in the glass and GC samples. At short time, the decay of $^5D_0-^7F_0$ (Fig. 9a) as well as some decays of $^5D_0-^7F_1$ (Fig. 9b) emissions obviously exhibit an initial rise time. At longer time, all the decays can be fitted by a simple exponential although a double exponential behavior could have been expected, due to the existence of the two kinds of sites. However, it can also be an indication of the close symmetry of the two sites. The following equation was used to describe the temporal dependence of emission intensity $I(t)$:

$$\frac{I(t)}{I(0)} = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) + B \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) \right] \quad (2)$$

where τ_r is the risetime, τ_f is the lifetime of emission and A and B are the intensity parameters. The results of the fitting procedure are gathered in Table 2. The risetime can be explained by the fact that the 5D_0 level can be partially populated through relaxations from higher levels (5D_1) either of the same ion or by energy transfer (ET) from neighboring ions [40]. ET between high-energy and low-energy sites was detected in some Eu^{3+} doped glasses [26]; the mechanism is: 5D_1 (site 1), 7F_0 (site 2) \rightarrow 7F_3 (site 1), 5D_0 (site 2), with the energy gap $\Delta E \approx 120 \text{ cm}^{-1}$. As shown on Fig. 9, the ET mechanism probably occurs more in the glass than in the GC since the population of 5D_0 is instantaneous (i.e. with no risetime) in the later host. Due to the distribution of Eu^{3+} ions in the GC, the occurrence of this process should be weak since only one kind of site is found in each phase (vitreous and crystalline) of the GC. Especially for the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition the lifetime observed in the GC is longer in comparison to the glass, due to the higher symmetry which plays an important role in the selection rules. The mean value of 5.3 ms for the 5D_0 lifetime of ZLAG glass is

Table 2

Values of emission risetimes τ_r and lifetimes τ_f of the 5D_0 level in 1 mol% Eu^{3+} -doped ZLAG glass and GC under broad band excitation at 532 nm. Measurements were performed at 77 K.

Transition	Glass			GC		
	λ_{em} (nm)	τ_r (ms)	τ_f (ms)	λ_{em} (nm)	τ_r (ms)	τ_f (ms)
$^5D_0-^7F_1$	586.3	1.26	5.51 ± 0.01	586.1	–	5.98 ± 0.01
	587.7	1.70	5.81 ± 0.01	587.6	2.60	6.5 ± 0.1
	591.1	1.48	5.88 ± 0.01	590.0	1.75	6.7 ± 0.1
	594.3	1.57	5.92 ± 0.01	593.7	2.30	6.8 ± 0.2
$^5D_0-^7F_0$	577.9	1.39	5.31 ± 0.01	577.6	–	6.96 ± 0.02

comparable to the ones obtained for ZBLAN (5.5 ms [25]) and ZBYA (5.2 ms [19]) glasses at the same temperature.

To complete the study of the GC, we also performed direct narrowed excitation of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition from 577 to 578.75 nm and collected the luminescence at 597 nm where the two sites should give emission (see Fig. 6c). The decays (not shown) are found single exponential except for excitations beyond 578 nm where a double exponential is necessary to fit the experimental data. This effect is probably due to the luminescence of impurities detected in the FLN spectra recorded in this spectral range (see Fig. 6b), which exhibit a much shorter lifetime (~ 0.6 ms) in comparison to Eu^{3+} ions (~ 5.5 ms). The results are shown in Fig. 10: the lifetime remains nearly constant with excitation from 577 to 578 nm and then slightly increases when the sites S_{GC2} become predominant.

4. Conclusion

Site-selective excitations have been used to investigate the site distribution of Eu^{3+} ions in a lanthanum fluorozirconate glass and GC. Our study shows the presence of two kinds of sites in each of the two hosts. During the glass-to-crystal phase transition leading to the GC, a part of the Eu^{3+} ions enter into the unknown crystal phase; the point symmetry of the RE sites increases from C_{2v} (or lower) to C_{4v} or C_4 in agreement with the tetragonal symmetry determined for the crystal

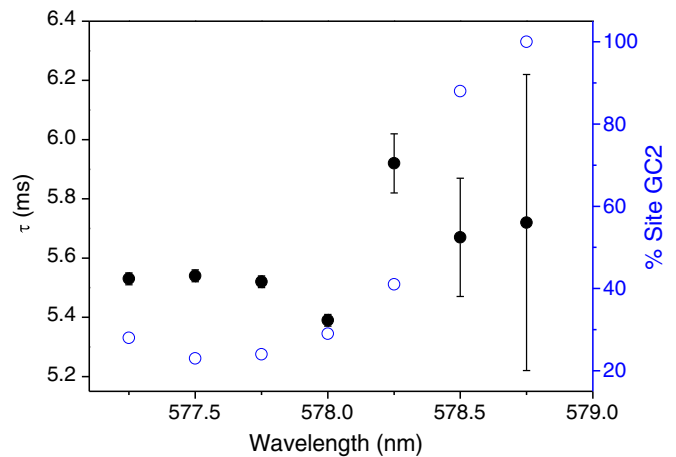


Fig. 10. Lifetime of the 5D_0 emitting level measurement at 597 nm and as a function of the excitation wavelength for the ZLAG GC. The amount of the most symmetric site (GC2) deduced from the Gaussian deconvolution of the FLN spectra is also shown.

phase. We also noted a great similarity between the environment of Eu^{3+} in the glassy phase of the GC and the one of the less symmetric of the two sites found in the glass. The CF strength parameter of Eu^{3+} in the ZLAG glass has been compared to fluoride glasses where the RE ions act either as glass former-intermediate or as glass modifier. Given the variation of CF parameters with excitation energy, we suggest that the two kinds of sites identified in the glass correspond to Eu^{3+} ions in and out of the former network.

The luminescence decay of $^5\text{D}_0$ level evidenced Eu–Eu energy transfer in the glass and showed a slightly longer lifetime in the GC in comparison to the glass, in relation with the higher point symmetry exhibited by Eu^{3+} in the crystal phase of the GC.

Acknowledgments

We are grateful to Marie-Pierre Crosnier-Lopez (Institut des Molécules et Matériaux du Mans) for her help in the TEM study.

References

- [1] W.F. Krupke, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4 (1999) 197–201.
- [2] H. Hügel, *Opt. Lasers Eng.* 34 (2000) 213–229, [http://dx.doi.org/10.1016/S0143-8166\(00\)00065-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0143-8166(00)00065-8).
- [3] B.J. Ainslie, S.T. Davey, D. Szebesta, J.R. Williams, M.W. Moore, T. Whitley, R. Wyatt, *J. Non-Cryst. Solids* 184 (1995) 225–228, [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00658-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(94)00658-X).
- [4] D.M. Spirit, G.R. Walker, P.W. France, S.F. Carter, D. Szebesta, *Electron. Lett.* 26 (1990) 1218, <http://dx.doi.org/10.1049/el:19900787>.
- [5] Y. Ohishi, T. Kanamori, T. Kitagawa, S. Takahashi, E. Snitzer, G.H. Sigel, *Opt. Lett.* 16 (1991) 1747–1749, <http://dx.doi.org/10.1364/OL.16.001747>.
- [6] W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, R. Peretti, A.-M. Jurduc, B. Jacquier, M. Foret, A. Roberts, *Appl. Opt.* 48 (2009) G119–G124, <http://dx.doi.org/10.1364/AO.48.00G119>.
- [7] C. Kucera, B. Kokuoz, D. Edmondson, D. Griesse, M. Miller, A. James, W. Baker, J. Ballato, *Opt. Lett.* 34 (2009) 2339–2341, <http://dx.doi.org/10.1364/OL.34.002339>.
- [8] B. Dieudonné, B. Boulard, G. Alombert-Goget, Y. Gao, A. Chiasera, S. Varas, M. Ferrari, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 2695–2700, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.06.030>.
- [9] O. Péron, B. Boulard, Y. Jestin, M. Ferrari, C. Duverger-Arfuso, S. Kodjikian, Y. Gao, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 3586–3591, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.03.049>.
- [10] M. Olivier, P. Pirasteh, J.-L. Doualan, P. Camy, H. Lhermite, J.-L. Adam, V. Nazabal, *Opt. Mater.* 33 (2011) 980–984, <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2010.12.007>.
- [11] R.P. de Melo Jr., B.J.P. da Silva, E.L. Falcão-Filho, E.F. da Silva Jr., D.V. Petrov, Cid.B. de Araújo, Y. Messaddeq, M.A. Aegerter, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 886–887.
- [12] P.A. Tick, *Opt. Lett.* 23 (1998) 1904–1905, <http://dx.doi.org/10.1364/OL.23.001904>.
- [13] C.H. Kam, S. Buddhudu, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 85 (2004) 1–12, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4073\(03\)00190-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4073(03)00190-0).
- [14] O. Maalej, B. Boulard, B. Dieudonné, M. Ferrari, M. Dammak, M. Dammak, J. Lumin. 161 (2015) 198–201, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.01.018>.
- [15] M. Mortier, A. Montéville, G. Patriarche, *J. Non-Cryst. Solids* 284 (2001) 85–90, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00384-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00384-2).
- [16] B. Dieudonné, B. Boulard, G. Alombert-Goget, A. Chiasera, Y. Gao, S. Kodjikian, M. Ferrari, *J. Non-Cryst. Solids* 377 (2013) 105–109, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.12.025>.
- [17] G. Huber, E. Heumann, T. Sandrock, K. Petermann, J. Lumin. 72–74 (1997) 1–3, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00254-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00254-2).
- [18] J.-L. Adam, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2461–2476, <http://dx.doi.org/10.1021/cr010305b>.
- [19] V.D. Rodríguez, V. Lavín, U.R. Rodríguez-Mendoza, I.R. Martín, *Opt. Mater.* 13 (1999) 1–7, [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-3467\(99\)00004-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-3467(99)00004-X).
- [20] J.E. Muñoz-Santuste, U.R. Rodríguez-Mendoza, J. González-Platas, V. Lavín, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 154501–154520, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3100770>.
- [21] M.D. Shinn, W.A. Sibley, M.G. Drexhage, R.N. Brown, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 6635–6648, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.27.6635>.
- [22] J. Lucas, M. Chanthanasinh, M. Poulain, M. Poulain, P. Brun, M.J. Weber, *J. Non-Cryst. Solids* 27 (1978) 273–283, [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(78\)90130-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(78)90130-8).
- [23] V. Lavín, U.R. Rodríguez-Mendoza, I.R. Martín, V.D. Rodríguez, *J. Non-Cryst. Solids* 319 (2003) 200–216, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01914-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01914-2).
- [24] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 2171–2180, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1733947>.
- [25] S.J.L. Ribeiro, P. Dugat, D. Avignant, J. Dexpert-Ghys, *J. Non-Cryst. Solids* 197 (1996) 8–18, [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00630-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(95)00630-3).
- [26] J.L. Adam, V. Ponçon, J. Lucas, G. Boulon, *J. Non-Cryst. Solids* 91 (1987) 191–202, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80302-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80302-2).
- [27] R. Balda, J. Fernández, H. Eilers, W.M. Yen, *J. Lumin.* 59 (1994) 81–87, [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313\(94\)90025-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313(94)90025-6).
- [28] M.T. Harrison, R.G. Denning, S.T. Davey, *J. Non-Cryst. Solids* 184 (1995) 286–291, [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00626-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(94)00626-1).
- [29] M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, *Mater. Res. Bull.* 7 (1972) 319–325, [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(72\)90209-7](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(72)90209-7).
- [30] M. Poulain, B.C. Tofield, *J. Solid State Chem.* 39 (1981) 314–328, [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90266-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(81)90266-8).
- [31] J. Dexpert-ghys, S.J.L. Ribeiro, P. Dugat, D. Avignant, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 1043–1050, <http://dx.doi.org/10.1039/a708080h>.
- [32] R.W. Hopper, *J. Non-Cryst. Solids* 70 (1985) 111–142, [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90098-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(85)90098-5).
- [33] M. Zambelli, M. Abril, V. Lavín, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Non-Cryst. Solids* 345–346 (2004) 386–390, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.049>.
- [34] R. Reisfeld, *Structure and Bonding*, Springer, Berlin, 1973. 53–98.
- [35] V. Lavín, V.D. Rodríguez, I.R. Martín, U.R. Rodríguez-Mendoza, *J. Lumin.* 72–74 (1997) 437–438, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00292-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00292-5).
- [36] M.T. Harrison, R.G. Denning, *J. Lumin.* 69 (1996) 265–285, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00106-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00106-8).
- [37] M.J. Weber, *Springer Berlin Heidelberg*, 1981: pp. 189–239.
- [38] S.J.L. Ribeiro, R.E.O. Diniz, Y. Messaddeq, L.A. Nunes, M.A. Aegerter, *Chem. Phys. Lett.* 220 (1994) 214–218, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00176-6](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(94)00176-6).
- [39] C. Brecher, L.A. Riseberg, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 2607–2618, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.21.2607>.
- [40] V. Lojpur, Ž. Antić, M.D. Dramićanin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 25636–25641, <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP04141K>.

Thèse de Doctorat

Olfa MAALEJ

Verres et vitrocéramiques fluorés dopés terre rare et/ou métal de transition pour la conversion de l'énergie solaire.

Rare-earth and/or transition metal activated fluoride glass and glass-ceramics for solar energy conversion.

Résumé

L'efficacité des cellules solaires peut être améliorée en exploitant pleinement la partie UV-bleue du spectre solaire, par un mécanisme de conversion de fréquence de type down-conversion. Ce processus utilisant des transferts d'énergie entre ions de terre rare (TR) ou métal de transition 3d (paires TR^{3+}/Yb^{3+} avec $TR = Pr, Tm, \dots$ et Cr^{3+}/Yb^{3+}) requiert des matrices à basse énergie de phonon pour réduire les relaxations non radiatives.

Jusqu'à présent, les matériaux étudiés sont principalement sous forme de poudre polycristalline, ce qui limite leur utilisation à cause de la diffusion, ou de monocristaux dont le coût de fabrication est élevé.

Dans le cadre de cette thèse, les verres fluorés à base de fluorozirconate ZLAG ($ZrF_4-LaF_3-AlF_3-GaF_3$) et ZBLA ($ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3$) ont été préparés par la technique de fusion-coulée. Ces derniers sont adaptés du fait de leurs propriétés intrinsèques de transparence et de leur faible énergie de phonon. Les matériaux obtenus ont ensuite été caractérisés par, analyse thermique, diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission et luminescence.

Des études par dynamique moléculaire et fluorescence par affinement de raies ont été effectuées sur la matrice ZLAG afin de suivre les modifications structurales lors du passage du verre à la vitrocéramique.

La luminescence de l'ion Yb^{3+} a été observée dans l'infra-rouge à 980 nm sous excitation bleue dans toutes les séries étudiées, signature d'un transfert d'énergie. Dans le verre ZLAG, l'efficacité atteint 92% pour le transfert d'énergie $Pr^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ et 65% pour le transfert d'énergie $Tm^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$. L'efficacité est plus faible dans le verre ZBLA et la vitrocéramisation du verre ZLAG n'améliore pas les performances.

Mots clés

Verre fluoré, Vitrocéramique, Terre-rare, Chrome III, Luminescence, Down-conversion, Fluorescence par affinement de raie, Dynamique moléculaire.

Abstract

The efficiency of solar cells can be improved by fully exploiting the UV-blue portion of the solar spectrum, through a frequency converting mechanism of type down-conversion. This process using energy transfer between rare earth ions (RE) or 3d transition metal (pairs RE^{3+}/Yb^{3+} with $RE = Pr, Tm, \dots$ and Cr^{3+}/Yb^{3+}) requires a matrix with low phonon energy to reduce non radiative relaxation.

So far, the studied materials are mainly in the form of polycrystalline powder, which limits their use due to diffusion or single crystals which manufacturing cost is high.

As part of this thesis, fluoride glasses based on fluorozirconate ZLAG ($ZrF_4-LaF_3-AlF_3-GaF_3$) and ZBLA ($ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3$) have been prepared by the melting-casting technique. These are suitable because of their intrinsic properties of transparency and low phonon energy. The resulting materials were then characterized by thermal analysis, X-ray diffraction, transmission electron microscopy and luminescence.

Molecular Dynamics simulation and Fluorescence line narrowing of ZLAG matrix have been performed in order to investigate the structural modification during the transformation of the glass into the glass-ceramic.

Luminescence of Yb^{3+} ion was observed in the near IR at 980 nm under blue excitation in all studied series, which is the signature of energy transfer. In the ZLAG glass, the efficiency reaches 92% for $Pr^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ energy transfer and 65% for $Tm^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ energy transfer. The efficiency is lower in the ZBLA glass and the ZLAG ceramisation does not improve the performances.

Key Words

Fluoride glass, Glass-ceramic, Luminescence, Rare-earth, Chromium III, Down-conversion, Fluorescence Line Narrowing, Molecular dynamics.